



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. PIERRE PARDO

le lundi 9 décembre 2013

Titre :

DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE STOCKAGE D'ENERGIE
THERMIQUE HAUTE TEMPERATURE PAR VOIE THERMOCHIMIQUE.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. MICHEL CABASSUD

Rapporteurs :

M. GILLES FLAMANT, CNRS FONT ROMEU

M. JEAN-PIERRE LECLERC, UNIVERSITE DE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. JEAN-JACQUES BEZIAN, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Président

M. GUILLAUME DE COMBARIEU, AREVA AIX EN PROVENCE, Membre

Mme ZOE MINVIELLE-ANXIONNAZ, CEA GRENOBLE, Membre

M. MICHEL CABASSUD, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Présentée par :

Pierre PARDO

Titre :

**Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique
haute température par voie thermochimique**

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des Procédés et Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire des systèmes thermiques LETh – CEA Grenoble/LITEN/DTS

Directeur de thèse :

M. Michel CABASSUD

Jury :

M. Gilles FLAMANT (Rapporteur)

M. Jean-Pierre LECLERC (Rapporteur)

M. Jean Jacques BEZIAN (Examineur)

M. Guillaume DE COMBARIEU (Examineur)

Mme Zoé MINVIELLE-ANXIONNAZ (Encadrante de thèse)

Mme Sylvie ROUGÉ (Co-Encadrante de thèse)

M. Patrick COGNET (Invité)

Remerciements

Trois belles années viennent de se terminer, c'est un soulagement et à la fois un manque ... En tout cas, elles auront été très enrichissantes au niveau professionnel mais aussi au niveau personnel.

Dans un premier temps, je souhaite remercier chaleureusement mes deux encadrantes, Zoé MINVIELLE et Sylvie ROUGÉ pour m'avoir suivi et encouragé au quotidien dans mon travail. Il m'est quasiment impossible d'exprimer tout ce que je vous dois en quelques mots. Ce travail n'aurait certainement pas abouti sans votre soutien inconditionnel et l'ensemble de vos conseils. Ce fut un honneur de traverser ces trois années de thèse en votre compagnie et nos discussions plus ou moins scientifiques me manqueront.

Je tiens également à remercier Michel CABASSUD, mon directeur de cette thèse, et Patrick COGNET. Vous m'avez formé durant mes études, fait confiance pour mener à bien ce projet de thèse et apporté le recul nécessaire sur mes travaux. Encore merci, sans vous je n'en serais pas arrivé là !

Je souhaite remercier mon jury de thèse pour avoir accepté de poser un regard critique sur mon travail, en commençant par Jean Jacques BEZIAN qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, merci à Gilles FLAMANT et Jean Pierre LECLERC pour leur travail de rapporteur, pour le temps qu'ils y ont consacré, et enfin à Guillaume DE COMBARIEU pour son regard industriel.

Je tiens à remercier Patrice TOCHON de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir donné tous les moyens nécessaires pour mener à bien cette thèse.

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du LETH qui m'a accompagné durant toutes ces années, Monique SABATE pour tous mes problèmes administratifs, Jean François FORMIGUE pour son aide lors de la modélisation, Raphaël COUTURIER, Arnaud BRUCH, Olivier SORIANO, Amélie MAISSE, Bruno BADOR, Anton GRUSS, Philippe BANDELIER, Jérôme POUVREAU, Jérôme BENTIVOGLIO, Frank CHIARUCCI, Stéphane COLASSON, Mathieu MARIOTTO, Alain MEMPONTEIL, Nadia CANET, Philippe MARTY, Sébastien FERROUILLAT, Patrice CLEMENT, Pierre GARCIA, François ROUSSET, Fiona SOTERAS et bien sûr Frank PRA pour ses cafés revigorants et les pauses clopes, Alexandre DEYDIER pour son aide, nos discussions et nos apéros et Fabrice TESTA pour son accent ! Vous allez vraiment tous me manquer...

Je ne saurai oublier mes collègues de bureau Martin LONGEON, Clément MAGALLON et Charles-Victor HEMERY ainsi que tous les thésards, ex-tésards ou postdocs du labo, Rémi DINSENMEYER, Odin BULLIARD-SAURET, Davy KHAOPHONE, Adèle SOUPART, Marion RATEL, Tristan DESRUES et Tien-dat CHU.

Merci à mes amis pour ces années passées à vos côtés. Merci à mes deux colocos Dodo et Etienne, Chouille, Miaousse, Florie, Thom, Obi, Mr Edgard, Claire, Narmix, Islu, Sarah, Clé, Vik, Jack Lou, Marie

Remerciements

et Céline, p'tite Céline, Pinpin, Manue et Marius, Davido et Lilou, Sév et Brice, les Sadoux et les autres que j'oublie... Merci les copains !

Enfin, un clin d'œil à ma famille pour leur présence et un grand merci à Marion pour ton soutien et pour le reste !

Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent le développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique en vue d'une application dans une centrale solaire à concentration.

Un état de l'art des technologies de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique a permis de définir le couple réactionnel et la technologie les mieux adaptés au procédé. Ainsi, la réaction réversible $\text{Ca(OH)}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ est mise en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé. Une étude expérimentale a permis de démontrer la faisabilité du procédé en stockant et en déstockant l'énergie à une même température et en mettant en œuvre 50 cycles de charge/décharge de l'énergie sans perte de réversibilité. L'utilisation d'un modèle monodimensionnel couplant les phénomènes chimiques, thermiques et hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur les performances du système.

Les premiers pas vers une extrapolation industrielle font l'objet de la dernière partie de ces travaux, en présentant l'analyse énergétique d'une centrale solaire à concentration intégrant le procédé de stockage développé et en présentant une étude expérimentale mettant en œuvre un solide de type industriel dans le réacteur.

Mots clés : Stockage d'énergie thermique, Thermochimie, CaO/Ca(OH)_2 , Lit fluidisé, Modélisation.

Development of a high temperature thermochemical heat energy storage process.

This PhD thesis concerns the development of a high temperature thermochemical heat energy storage process for an application in concentrated solar power plants.

A literature review allows the identification of both the best reaction couple and technology to operate the process. Thus, the $\text{Ca(OH)}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ reversible reaction is carried out in a fluidized bed reactor. The experimental study demonstrated the process feasibility. Thermal energy has been charged and discharged at the same temperature and 50 cycles have been performed without any loss of reversibility. A 1D model coupling the chemical, thermal and hydrodynamic phenomena inside the reactor has been developed to study the operating parameter effects on the process performance.

The last section of this work deals with the first steps towards an industrial scale-up. An energetic analysis of a concentrated solar power plant integrating the developed storage process is detailed as well as the reactions implementation with an industrial solid.

Key-words : Thermal energy storage, Thermochemical, CaO/Ca(OH)_2 , Fluidized bed, Modeling.

Nomenclature	xi
Introduction	1
I. Chapitre I/ Étude bibliographique	5
1. Centrales solaires thermodynamiques	5
1.1. Fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques	5
1.2. Les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques	6
2. Stockage d'énergie thermique	9
2.1. Intérêt d'un système de stockage dans les centrales solaires thermodynamiques	9
2.2. Fonctionnement d'un procédé de stockage d'énergie thermique	11
2.3. Classification des systèmes de stockage	12
2.4. Critères de choix et de conception d'un système de stockage	13
2.5. Stockage d'énergie thermique par chaleur sensible	13
2.6. Stockage d'énergie thermique par chaleur latente	15
2.7. Stockage d'énergie thermique par voie thermochimique	18
2.8. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique	20
3. État de l'art du stockage de l'énergie thermique par voie thermochimique	22
3.1. Intérêt scientifique porté au stockage par voie thermochimique depuis 1900	22
3.2. Comment développer un procédé de stockage par voie thermochimique ?	23
3.3. Définitions des paramètres	24
3.4. Revue des différents systèmes de stockage par voie thermochimique à moyennes et hautes températures (300 - 1000°C)	26
3.5. Synthèse de l'état de l'art	51
4. Choix de la réaction	57
4.1. Critères du cahier des charges	57
4.2. Critères de sélection des réactions réactualisés	57
4.3. Croisement entre les critères et les réactions	59
5. Choix de la technologie de réacteur	61
5.1. Configurations et réacteurs étudiés dans la littérature	61
5.2. Réacteurs solide/gaz	63
6. Synthèse de l'étude bibliographique	68
II. Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux	69
1. Choix des matériaux	69
2. Caractérisation des propriétés physiques	70
2.1. Granulométrie et facteur de forme	70
2.2. Analyse au microscope à balayage électronique (MEB)	72

2.3.	Porosité et densité	73
2.4.	Diffraction par rayons X (DRX)	74
2.5.	Chaleur spécifique	75
2.6.	Conductivité thermique	76
3.	Caractérisation chimique de la réaction	77
3.1.	Équilibre chimique	77
3.2.	Enthalpie de réaction	79
3.3.	Cyclabilité de la réaction	79
3.4.	Étude cinétique de la réaction réversible	80
4.	Synthèse de l'étude de caractérisation physico-chimique	100
III.	Chapitre III/Maquette froide : Fluidisation	103
1.	Fluidisation	103
1.1.	Phénomène de fluidisation	103
1.2.	Pertes de charge et vitesses minimales de fluidisation et de transport	105
1.3.	Classification de Geldart	106
2.	Poudres cohésives et phénomènes inter-particulaires	107
2.1.	Phénomènes inter-particulaires	108
2.2.	Solutions pour fluidiser une poudre cohésive	109
3.	Boucle expérimentale : Maquette froide	113
3.1.	Description détaillée de l'installation	114
3.2.	Protocole expérimental	117
3.3.	Exploitation des mesures expérimentales	117
3.4.	Choix et caractéristiques des particules facilement fluidisables	118
4.	Résultats expérimentaux	119
4.1.	Fluidisation des produits purs	119
4.2.	Fluidisation des mélanges	121
4.3.	Discussions	124
5.	Synthèse de l'étude de fluidisation de l'hydroxyde de calcium	125
IV.	Chapitre IV/ Boucle CaStoRRe : Réaction	127
1.	Boucle CaStoRRe (Hydroxyde de Calcium pour le Stockage par Réaction Réversible)	127
1.1.	Objectifs	127
1.2.	Description détaillée de l'installation	127
1.3.	Protocole expérimental	137
1.4.	Traitement des résultats	142
2.	Résultats expérimentaux	148

2.1.	Fluidisation du mélange 30%w Ca(OH)_2 /70%w Al_2O_3	148
2.2.	Déshydratation et hydratation à la même température	149
2.3.	Étude de cyclabilité	153
2.4.	Étude paramétrique	159
3.	Synthèse de l'étude expérimentale des réactions	176
V.	Chapitre V/ Modélisation du réacteur	179
1.	Phénomènes physiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants	179
1.1.	Hydrodynamique du lit fluidisé	179
1.2.	Transferts thermiques	182
2.	Recensement des modèles de lit fluidisé de la littérature	185
2.1.	Modèles de la littérature	185
2.2.	Choix du modèle	186
3.	Modélisation du réacteur de la boucle CaStoRRe	187
3.1.	Paramètres du modèle	189
3.2.	Équations constitutives	192
3.3.	Discretisation des équations	198
3.4.	Résolution numérique du système	198
3.5.	Calcul du débit d'eau sortant du réacteur	199
3.6.	Influence des pas d'espace et de temps	200
4.	Comparaison du modèle et des résultats expérimentaux	202
4.1.	Déshydratation	203
4.2.	Hydratation	206
4.3.	Conclusion	209
5.	Etude paramétrique	209
5.1.	Déshydratation	210
5.2.	Hydratation	214
6.	Synthèse de la modélisation du réacteur	218
VI.	Chapitre VI/ Perspectives industrielles	221
1.	Analyse énergétique du procédé de stockage	221
1.1.	Intégration du procédé de stockage dans une centrale solaire thermodynamique	221
1.2.	Bilan de matière	225
1.3.	Bilan thermique	229
1.4.	Résolution du système	232
1.5.	Résultats	233
2.	Perspectives d'amélioration du procédé	242

2.1.	Étude de cyclage	243
2.2.	Comparaison modèle/expérience	249
2.3.	Analyse énergétique	252
3.	Synthèse des perspectives industrielles	254
Conclusion		257
Références		261
Annexes		i
1.	Annexe Chapitre III, N°1 : Évolution des pertes de charge normalisées des différents mélanges testés	i
2.	Annexe Chapitre IV, N°1 : Pertes thermiques	iv
3.	Annexe Chapitre IV, N°2 : Décolmatage	vi
4.	Annexe Chapitre IV, N°3 : Nettoyage de la section d'essais	viii
5.	Annexe Chapitre V, N°1 : Paramètres du modèle	ix
6.	Annexe Chapitre V, N°2 : Paramètres d'entrée du modèle et initialisation	xi
7.	Annexe Chapitre V, N°3 : Discrétisation des équations	xii
8.	Annexe Chapitre V, N°4 : Méthode de résolution Newton-Raphson	xv
9.	Annexe Chapitre V, N°5 : Comparaisons modèle/expérience ; Réaction de déshydratation	xvii
10.	Annexe Chapitre V, N°6 : Comparaisons modèle/expérience : Réaction d'hydratation	xxi
11.	Annexe Chapitre VI, N°1 : Bilan de matière	xxv

Nomenclature

a_s	Aire spécifique,	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{solide}}$
A	Réactif A,	[-]
A_0	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius,	min^{-1}
ACC	Accumulation,	mol
Ar	Nombre d'Archimède,	[-]
B	Réactif B,	[-]
C	Réactif C,	[-]
C_{Dt}	Coefficient de trainée,	[-]
C_p	Chaleur spécifique,	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CRT	Critère global à minimiser,	[-]
d_b	Diamètre des bulles,	m
d_p	Diamètre des particules,	m
D	Débit massique,	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
D_g	Coefficient de diffusion du réactif gazeux,	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_m	Densité énergétique massique,	$\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
D_{th}	Diffusivité thermique,	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_v	Densité énergétique volumétrique,	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
E	Énergie,	J
E_a	Énergie d'activation,	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{cinétique}$	Rapport des temps caractéristiques ($t(X = 0,7)$),	[-]
$E_{débit}$	Écart relatif de débit,	%
$E_{température}$	Écart relatif de température,	%
$f_{correctif}$	Facteur correctif,	[-]
F	Débit molaire,	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
F_{vw}	Force de Van der Walls,	N
g	Accélération de la pesanteur,	$9,81 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
h_{sg}	Coefficient de transfert de chaleur entre les particules solides et le gaz,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
h_p	Coefficient de transfert de chaleur entre le lit et la paroi,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
h_{pg}	Coefficient de transfert de chaleur par convection gazeuse,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
h_{ps}	Coefficient de transfert de chaleur par convection particulaire,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
h_r	Coefficient de transfert de chaleur radiatif,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
H	Hauteur,	m
H_{be}	Coefficient de transfert de chaleur entre le gaz présent dans les bulles et l'émulsion,	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{bulle}} \cdot \text{K}^{-1}$
K_{be}	Coefficient de transfert de matière entre le gaz présent dans les bulles et l'émulsion,	$\text{m}^3_{\text{g}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{bulle}} \cdot \text{s}^{-1}$
K_p	Constante d'équilibre	[-]
l	Largeur,	m
L	Longueur,	m
m	Masse,	kg
M	Masse molaire,	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	nombre de moles,	mol

n_{Hyd} ou $Dehyd$	Exposant traduisant l'influence de la pression partielle en eau dans la cinétique,	[-]
Nl	Nombre de maille,	[-]
P	Pression,	Pa
P_{H2O}	Pression partielle en eau,	Pa
Pr	Nombre de Prandtl,	[-]
P_{sat}	Pression de vapeur saturante,	Pa
P_{tot}	Pression totale,	Pa
Q	Puissance,	W
R	Constante des gaz parfaits,	8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Re	Nombre de Reynolds,	[-]
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire,	[-]
S	Surface,	m ²
t	Temps,	s
$t_{séjour}$	Temps de séjour dans le réacteur,	s
T	Température,	°C
u	Vitesse,	m.s ⁻¹
u_0	Vitesse superficielle en entrée de section d'essais,	m.s ⁻¹
u_t	Vitesse de transport,	m.s ⁻¹
$v_{apparente}$	Vitesse de réaction apparente,	min ⁻¹
V	Volume,	m ³
\dot{V}	Débit volumique,	m ³ .s ⁻¹
Y	Humidité spécifique,	kg _{eau} .kg _{gaz_sec} ⁻¹
x	Fraction molaire,	[-]
X	Taux de conversion,	[-]

Symboles grecs

γ	Rapport entre la chaleur spécifique du gaz à pression constante et à volume constant,	[-]
δ	Fraction de bulle dans le lit fluidisé,	m ³ _{bulle} .m ⁻³ _{lit}
ε	Porosité,	[-]
λ	Conductivité thermique,	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
η	Rendement,	[-]
μ	Viscosité,	Pa.s
ρ	Masse volumique,	kg.m ⁻³
ρ_b	Masse volumique en vrac,	kg.m ⁻³
ρ_{app}	Masse volumique apparente,	kg.m ⁻³
ϕ	Sphéricité des particules,	[-]
ΔHr	Enthalpie de réaction,	J.mol ⁻¹
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporisation,	J.mol ⁻¹
ΔL	Enthalpie de changement de phase,	J.mol ⁻¹
ΔP	Pertes de charge,	Pa
ΔP^*	Pertes de charge normalisées,	[-]
ΔS	Entropie de réaction,	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Indices et exposants

<i>b</i>	Relatif à la phase de bulle
<i>charge et C</i>	Relatif à l'étape de charge
<i>compresseur</i>	Relatif au compresseur
<i>décharge et D</i>	Relatif à l'étape de décharge
<i>Dehyd</i>	Relatif à la déshydratation
<i>dist</i>	Relatif au distributeur
<i>e</i>	Relatif à la phase d'émulsion
<i>éch</i>	Relatif au échangeur
<i>éq</i>	Relatif à l'équilibre
<i>endo</i>	Relatif à la réaction endothermique
<i>exo</i>	Relatif à la réaction exothermique
<i>fb</i>	Relatif à la fluidisation bouillonnante
<i>g</i>	Relatif au gaz
<i>gaz_sec</i>	Relatif au gaz sec
<i>Hyd</i>	Relatif à l'hydratation
<i>initial</i>	Relatif aux conditions initiales
<i>lit</i>	Relatif au lit de particules
<i>m</i>	Relatif à une maille
<i>max</i>	Relatif à la valeur maximale
<i>mél_gaz</i>	Relatif au mélange de gaz
<i>mf</i>	Relatif au minimum de fluidisation
<i>mod</i>	Relatif au modèle
<i>p</i>	Relatif à la paroi
<i>R</i>	Relatif à la réaction
<i>réacteur</i>	Relatif au réacteur
<i>s</i>	Relatif au solide
<i>stockage</i>	Relatif à l'étape de stockage
<i>SE</i>	Relatif à la section d'essais
<i>Al₂O₃</i>	Relatif à l'alumine
<i>CaO</i>	Relatif à l'oxyde de calcium
<i>Ca(OH)₂</i>	Relatif à l'hydroxyde de calcium
<i>N₂</i>	Relatif à l'azote

Introduction

L'accroissement considérable de la population mondiale et de la consommation matérielle des pays industrialisés au cours du dernier siècle a radicalement changé la nature des problèmes géopolitiques posés par l'approvisionnement des hommes en nourriture, en eau, en énergie, par la pollution des sols ou de l'air, par la disparition de certaines espèces animales et végétales, par l'exploitation des matières premières, ... Nous avons hérité au XIX^{ème} siècle de l'idée que la nature était inépuisable, or aujourd'hui nous nous heurtons à la constatation que nos ressources sont tarissables et que nos actions peuvent modifier la Terre sur laquelle nous vivons.

Le développement de procédés permettant d'utiliser les énergies renouvelables est aujourd'hui un des enjeux majeurs de notre société. Parmi ces énergies, l'énergie solaire montre une attractivité spécifique puisqu'elle est en abondance sur Terre et inépuisable. Le flux d'énergie moyen reçu au niveau de la Terre est de l'ordre de 1300 W.m^{-2} (ciel dégagée). L'atmosphère en réfléchit et en absorbe une partie et, en moyenne, la Terre reçoit au niveau du sol 1000 W.m^{-2} . Pour donner un ordre de grandeur, 1 km^2 de désert (Sahara) pourrait développer une puissance de 50 MW_e et éviter le dégagement de 200 000 tonnes de CO_2 par an. Pour la comparaison, la puissance d'un réacteur d'une centrale nucléaire française est comprise entre 900 et 1450 MW_e (24 heures sur 24 h).

Le solaire thermique thermodynamique est une des technologies les plus efficaces pour valoriser cette ressource. C'est au milieu des années 1970 que le concept de centrales solaires thermodynamiques commence à éveiller l'intérêt de centres de recherche nationaux et de grands groupes industriels. Dans les années 1980, des plateformes expérimentales sont développées aux États-Unis (Albuquerque et Barstow Solar One), en Espagne (plateforme solaire d'Almería aujourd'hui utilisée par le « Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt », DLR et le « Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas », CIEMAT) et en France (centrale solaire THEMIS à Targassonne et le four d'Odeillo). À l'issue du deuxième choc pétrolier de 1979, le gouvernement des États-Unis propose des crédits d'impôts aux investisseurs sur des projets de centrales solaires, impose l'obligation de rachat de l'électricité solaire à un tarif incitatif et le garantit à long terme (*Garcia, 2007*). Entre 1984 et 1990, neuf centrales cylindro-paraboliques commerciales sont construites en Californie par la société Luz (Solar Energy Generating System I à IX (SEGS)). Au début des années 90, ces aides diminuent en même temps que le prix des énergies fossiles chute. Dans les années qui suivent, seuls quelques pays comme les États-Unis, l'Espagne et l'Allemagne continuent à mener des recherches sur la production d'électricité par voie solaire concentrée.

En 2006, après 15 années sans nouveaux projets, l'entreprise Abengoa Solar construit la centrale Planta Solar 10 (PS10) dans la région de Sanlúcar Mayor en Espagne suivie par l'entreprise Acciona Energia

avec la construction de la centrale solaire Nevada Solar One aux USA (*National Renewable Energy Laboratory, NREL*). Dans les années qui suivent, une quantité importante de projets de construction de centrales solaires sont initiés. Aujourd'hui, on compte environ 115 centrales solaires de tous types, en arrêt, en fonctionnement ou en construction dans 15 pays. Les pays pionniers dans la discipline restent les États-Unis et l'Espagne, puisqu'ils regroupent à eux deux environ 74 % des projets de centrales solaires existantes ou en construction. La Figure 1 présente la répartition des centrales solaires thermodynamiques dans le monde.

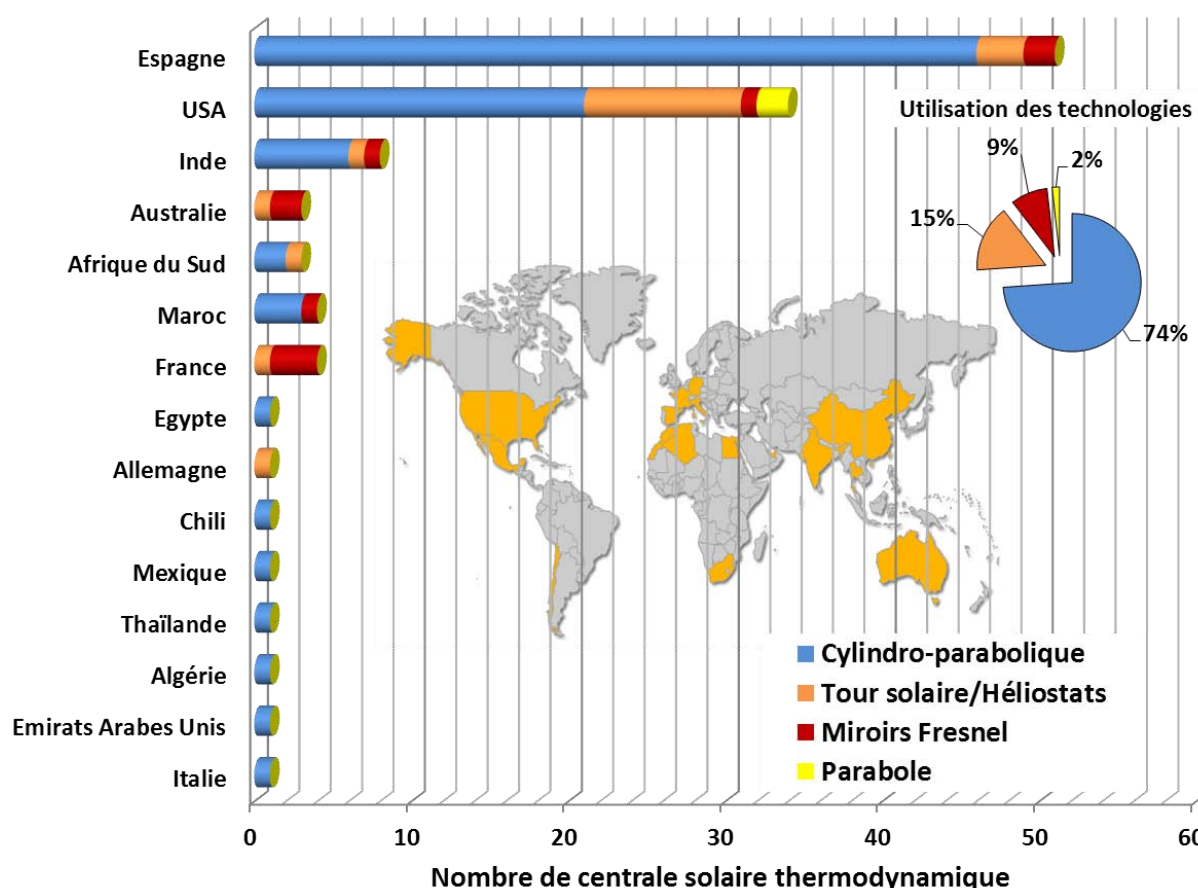


Figure 1 : Répartition des centrales solaires thermodynamiques à la surface du globe (NREL).

En France, le solaire thermodynamique est lui aussi en plein essor depuis 2008. Les acteurs majeurs de cette filière sont représentés par une dizaine d'industriels : Schneider Electric, Total, Electricité de France Energies Nouvelles (EDF EN), Areva, Solar Euromed, Constructions industrielles de la Méditerranée (CNIM), Saint-Gobain, Thermodyn-GE, Exosun, Bertin Technologies et Sophia Antipolis Energie Développement (SAED) ; trois organismes de recherche : le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) avec l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES), le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) avec le laboratoire PROCédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES) et l'université de Pau avec le Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (LATEP) et un organisme public : le ministère du développement durable (*Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), feuille de route solaire thermodynamique, 2010*).

Malgré le potentiel indéniable des centrales solaires thermodynamiques à produire une énergie « propre » et renouvelable, leur fonctionnement est actuellement fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. En effet, cette ressource est, de par sa nature, intermittente (jour/nuit), aléatoire (passages nuageux), diluée et décalée par rapport à la demande énergétique quotidienne ou saisonnière. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'avantage de pouvoir stocker l'énergie sous forme thermique, ce qui est bien moins onéreux que le stockage d'énergie sous forme électrique (*IEA, Energy Storage Technology, 2010*). Actuellement, trois procédés de stockage permettent de stocker de la chaleur : par chaleur sensible, par chaleur latente et par voie thermochimique. Le stockage de chaleur par voie thermochimique est le procédé de stockage thermique le moins mature, pourtant celui-ci offre plusieurs avantages par rapport aux deux autres systèmes :

- la densité énergétique ($100 - 500 \text{ kWh.m}^{-3}$ ou $0,5 - 1 \text{ kWh.kg}^{-1}$) est respectivement 5 à 10 fois plus importante que pour des systèmes de stockage par chaleur latente ou par chaleur sensible ;
- la restitution de la chaleur peut se faire à température constante ;
- la durée de stockage et la distance de transport des réactifs sont théoriquement illimitées, puisque les produits peuvent être stockés à température ambiante (aucune perte thermique). C'est le seul procédé de stockage de chaleur qui permet de réaliser un stockage « inter-saisonnier », c'est-à-dire, stocker l'énergie l'été pour la restituer l'hiver.

Aujourd'hui, développer un tel système reste un défi technologique. L'objectif de la thèse est donc de développer un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique et d'en démontrer sa faisabilité. Les différents points traités s'articulent selon le plan suivant :

Le chapitre I est une introduction à la problématique du stockage d'énergie thermique dans les centrales solaires thermodynamiques. L'objet de ce chapitre est de présenter le contexte de l'étude et de sélectionner la réaction réversible et la technologie de réacteur les plus adaptées à la mise en œuvre du procédé de stockage. Pour cela, quelques généralités sur le principe de fonctionnement et sur les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques sont présentées. Ensuite, les différents types de stockage d'énergie thermique sont décrits et comparés. Enfin, un état de l'art des procédés de stockage d'énergie thermique haute température ($300-1000^{\circ}\text{C}$) par voie thermochimique est présenté. À l'issue de cette étude, la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium a été choisie.

L'objectif du chapitre II est de caractériser les matériaux et la cinétique de la réaction réversible. Dans un premier temps, les caractéristiques physiques du produit telles que : la granulométrie, la porosité, les masses volumiques apparente et du squelette, la chaleur spécifique et la conductivité sont déterminées. Puis, les cinétiques intrinsèques des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium, sont présentées au travers d'une analyse thermogravimétrique.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la fluidisation de l'hydroxyde de calcium. La poudre commerciale d'hydroxyde de calcium utilisée dans ces travaux, est une poudre de classe C de la classification de Geldart ($d_p = 5,85 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} = 646,4 \text{ kg.m}^{-3}$), elle est cohésive. Sa fluidisation a donc été testée et optimisée, dans une maquette expérimentale froide, en y ajoutant des particules inertes facilement fluidisables.

L'objectif du chapitre IV est de présenter la mise en œuvre de la réaction réversible, $\text{Ca(OH)}_{2(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, à haute température (350 - 520 °C), afin de prouver la faisabilité du procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique dans une technologie de réacteur à lit fluidisé. Pour cela, une étude de cyclage ainsi qu'une étude paramétrique ont été réalisées.

Le chapitre V est consacré à la modélisation du réacteur chimique. Une première partie bibliographique décrit les phénomènes hydrodynamiques et thermiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants ainsi que les modèles théoriques permettant de les modéliser. Le modèle dynamique 1D développé est ensuite présenté. Les hypothèses réalisées, les équations constitutives et la méthode de résolution sont détaillées. La suite des travaux présente la validation du modèle numérique et une étude paramétrique sur les conditions opératoires des réactions.

L'objet du chapitre VI est de démontrer le potentiel du système à échelle industrielle. Pour cela, une analyse énergétique du procédé de stockage par voie thermochimique est réalisée et des perspectives d'amélioration du procédé sont proposées. La plus prometteuse est d'utiliser des particules d'oxyde de calcium se fluidisant sans l'ajout d'agent inerte. Cette piste est partiellement validée au travers d'une étude expérimentale complémentaire.

Chapitre I/ Étude bibliographique

Dans ce chapitre d'étude bibliographique, plusieurs points vont être abordés afin de bien comprendre les choix des matériaux et des technologies effectués dans ce travail de thèse. Tout d'abord quelques généralités sur le principe de fonctionnement et sur les différentes technologies de centrale solaire thermodynamique vont être présentées. Ensuite, les différents types de stockage d'énergie thermique seront décrits et comparés.

La seconde partie de l'étude bibliographique se focalisera sur l'état de l'art des procédés de stockage d'énergie thermique haute température (300-1000°C) par voie thermochimique. Cet état de l'art permettra de faire le point sur les réactions qui sont ou qui ont été étudiées et sur les technologies de réacteur utilisées. Des critères de sélection seront présentés et confrontés aux réactions afin de choisir la plus prometteuse. Par la suite, la technologie de réacteur la mieux adaptée pour mettre en œuvre la réaction réversible sera sélectionnée.

1. Centrales solaires thermodynamiques

1.1. Fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques

Les centrales solaires thermodynamiques recouvrent l'ensemble des techniques qui visent à transformer l'énergie radiative du soleil en chaleur à température élevée, puis à convertir cette chaleur en énergie mécanique et électrique au moyen d'un cycle thermodynamique couplé à une génératrice électrique (*Ferrière, TI BE 8903*). Les centrales thermodynamiques se basent sur deux modes de fonctionnement : à génération directe ou indirecte de l'électricité. Dans le cas de la génération directe, le fluide qui circule dans le champ solaire est le même que celui qui actionne la turbine. Dans le cas de la génération indirecte, le fluide caloporteur circulant dans le champ solaire réchauffe un fluide de travail qui alimente la turbine. Ce transfert de chaleur se fait par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur. Un schéma simplifié de centrale solaire thermodynamique à génération indirecte d'électricité est présenté sur la Figure I-1.

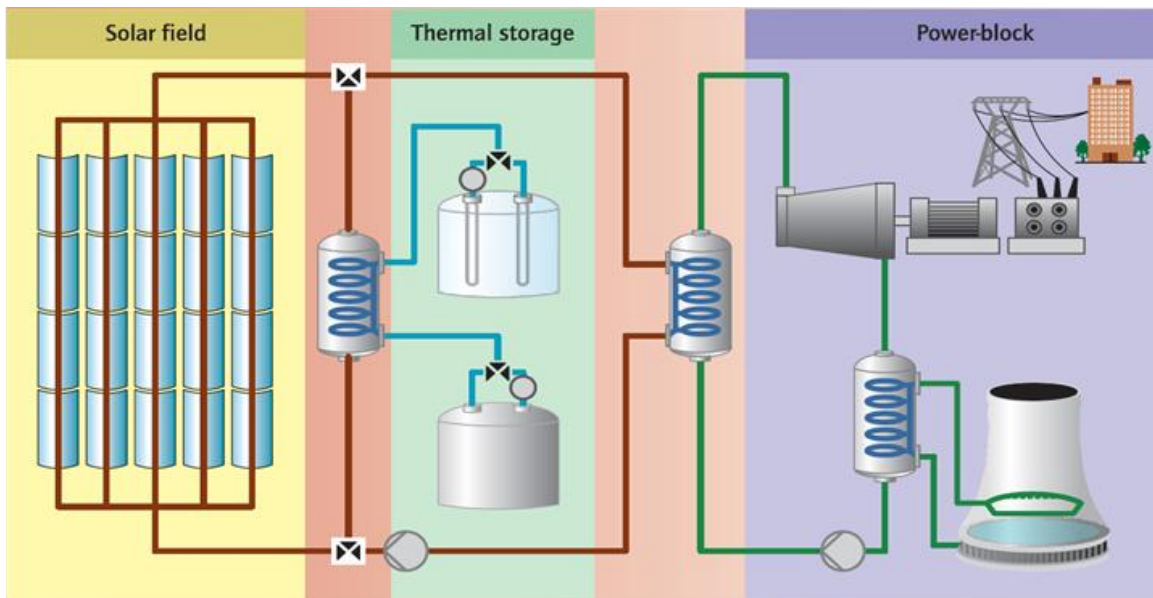


Figure I-1 : Schéma de principe d'une centrale solaire thermodynamique à génération indirecte (OECD/International Energy Agency (IEA), technology roadmap, concentrating solar power, 2010).

Une centrale solaire thermodynamique est généralement composée de trois blocs (cf. Figure I-1) :

- le premier bloc est un système de captation solaire constitué d'un réflecteur/concentrateur, communément appelé champ solaire. Il capte les radiations solaires directes et les concentre sur un récepteur dans lequel s'écoule un fluide caloporteur. Durant cette étape, le rayonnement solaire est converti en puissance thermique ;
- le second bloc est un système de stockage et de restitution d'énergie thermique qui permet de décorrérer la production d'électricité de la ressource solaire et de pallier ainsi à son intermittence (cf. paragraphe 2.5.) ;
- le troisième bloc est un système de conversion thermodynamique composé de deux éléments : l'élément principal est une turbine qui transforme l'énergie thermique du fluide de travail en énergie mécanique. La turbine couplée à un générateur électrique transforme l'énergie mécanique en électricité. L'électricité ainsi produite peut être injectée sur le réseau électrique de transport et de distribution.

1.2. Les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques

Trois sous-ensembles sont nécessaires pour produire de l'électricité grâce aux radiations solaires : la captation du flux solaire, le stockage de l'énergie thermique et la conversion thermodynamique. Pour chacun d'eux, différentes technologies ont été développées à l'échelle industrielle. Un rapide aperçu de ces technologies est présenté ci-dessous.

1.2.1. Captation du flux solaire

Pour produire de l'électricité, seul le rayonnement solaire direct est exploitable car le rayonnement diffus ne peut pas être focalisé. Les centrales solaires thermodynamiques ne peuvent donc fonctionner que lorsque le ciel est clair et sec. La Figure I-2 présente quatre technologies de récepteurs, fixes ou mobiles, linéaires ou ponctuels qui concentrent plus ou moins les rayons incidents. L'unité utilisée pour quantifier la concentration des rayons incidents est le soleil (rapport de la surface collectrice des miroirs sur la surface du récepteur).

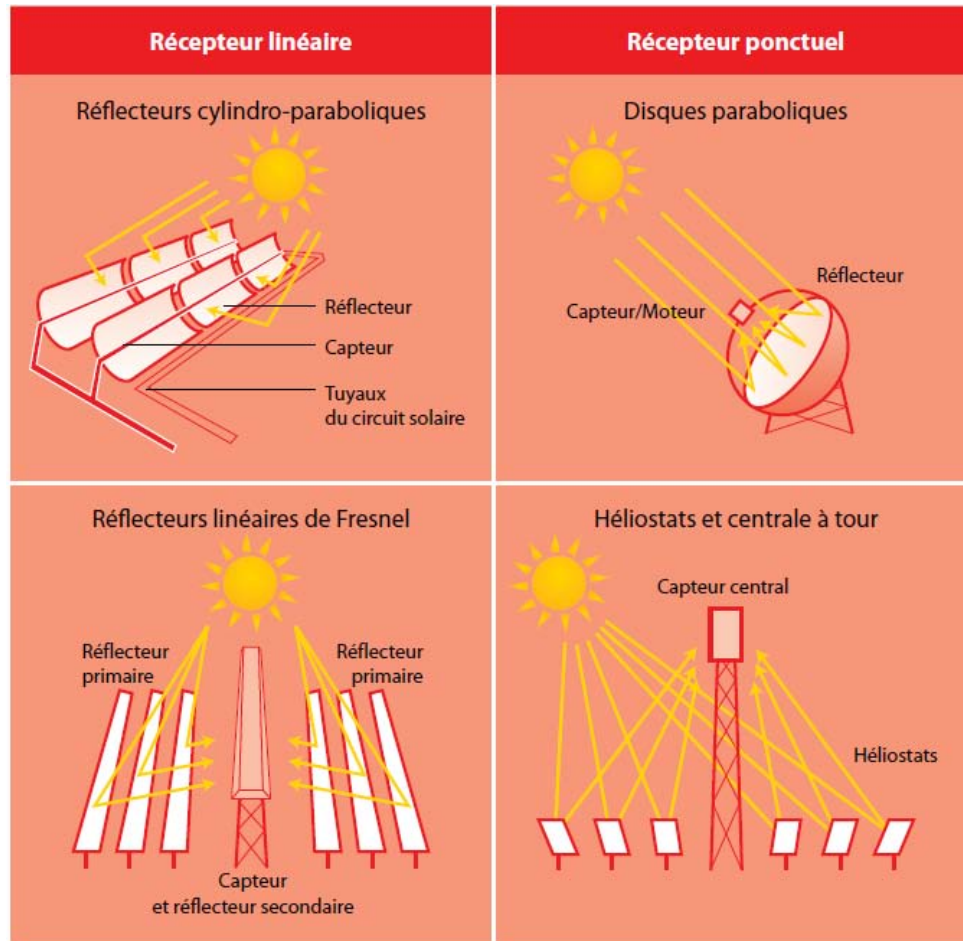


Figure I-2: Description schématique des différentes technologies de récepteurs solaires (ADEME feuille de route solaire thermodynamique, 2010).

1.2.1.1. Réflecteurs cylindro-paraboliques

C'est la technologie la plus éprouvée (74% des centrales solaires thermodynamiques). Les réflecteurs suivent la course du soleil et concentrent le flux solaire sur des tubes horizontaux fixés aux récepteurs. Un fluide caloporteur circule dans les tubes. Les températures pouvant être atteintes avec ce type de capteur sont comprises entre 270 et 450°C (Ferrière, TI BE 8903).

1.2.1.2. Réflecteurs linéaires de Fresnel

Les réflecteurs Fresnel utilisent des miroirs plans pour concentrer le flux solaire sur un tube (9% des centrales solaires thermodynamiques). La forme parabolique du collecteur est reproduite par une succession de miroirs plans, moins coûteux que les miroirs paraboliques. Chaque rangée de miroir peut pivoter et suivre la course du soleil. Comme précédemment, un fluide caloporteur circule dans le tube et les températures pouvant être atteintes avec ce type de capteur sont comprises entre 270 et 450°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

1.2.1.3. Héliostats et tours à concentrations

Les héliostats sont des réflecteurs dotés d'un système de suivi du soleil sur deux axes, les rayons solaires sont ensuite concentrés en haut d'une tour fixe (15% des centrales solaires thermodynamiques). Les températures pouvant être atteintes dans l'absorbeur en haut de la tour sont de l'ordre de 450 à 1000°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

1.2.1.4. Miroirs paraboliques

Ces miroirs suivent la course du soleil selon deux axes et concentrent le flux solaire en un point focal (2% des centrales solaires thermodynamiques). Chaque coupole fonctionne de façon autonome et s'oriente automatiquement. Au point focal, une enceinte fermée remplie de gaz reçoit les rayons concentrés. L'échauffement du gaz entraîne un moteur de type Stirling. Les températures pouvant être atteintes au point focal sont de l'ordre de 600 à 1200°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

Les deux premières technologies de réflecteurs, cylindro-paraboliques et linéaires de Fresnel, permettent d'atteindre des facteurs de concentration jusqu'à 100 soleils et donc des températures d'environ 450°C. L'intérêt d'utiliser ces réflecteurs est la flexibilité du système qu'ils apportent par rapport aux capteurs ponctuels. Les capteurs ponctuels permettent quant à eux d'atteindre des facteurs de concentration de 200 à 1000 soleils et donc des températures de 500 à 1000°C.

1.2.2. Conversion thermodynamique

1.2.2.1. Fluides caloporteurs et fluides de travail

Pour transporter la chaleur issue du champ solaire jusqu'à la turbine, un fluide caloporteur et/ou un fluide de travail sont utilisés. Le choix du fluide dépend de la température atteinte lors de la concentration du flux solaire, du type de méthode de fonctionnement (génération direct/indirect) et du type de stockage utilisé. Le Tableau I-1 répertorie les fluides les plus couramment utilisés.

Tableau I-1 : Quelques fluides caloporteurs.

Fluide/exemple	Température de fonctionnement du caloporteur	Type de captation	Type de fluide
Sels fondus ($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$)	350 à 565°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel/ Héliostats et centrales à tours	Fluide caloporteur
Huiles thermiques (Therminol VP1 ; Downterm A)	~ 350°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel	Fluide caloporteur
Eau et vapeur d'eau	40 à 450°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel	Fluide caloporteur/de travail
Air	500 à 1200°C	Héliostats et centrales à tours/ Miroirs paraboliques	Fluide caloporteur/de travail

1.2.2.2. Génération d'électricité

Différentes technologies existent pour convertir l'énergie thermique en électricité. Le choix d'un système de conversion thermodynamique dépend de la température du fluide de travail. Les principales technologies sont : les cycles vapeur conventionnel ; les ORC (Organic Rankine Cycle) ; les cycles de Rankine ; les cycles à gaz hautes températures, type Stirling et Brayton.

Aujourd'hui, les problèmes majeurs des centrales solaires thermodynamiques concernent les impossibilités de produire de l'électricité en continu, de gérer les pics de production et d'adapter la production à la demande. Pour les résoudre, il est nécessaire de développer des systèmes de stockage de l'énergie thermique. Les paragraphes suivants vont présenter les principes et les différentes technologies de stockage d'énergie thermique.

2. Stockage d'énergie thermique

2.1. Intérêt d'un système de stockage dans les centrales solaires thermodynamiques

Quelle que soit leur technologie, le fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques est fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'énorme avantage d'avoir la possibilité de stocker de l'énergie thermique, ce qui est, a priori, bien moins onéreux que le stockage d'énergie électrique. Il existe par exemple un facteur 20 au minimum entre le coût des batteries lithium/ion, estimé à 1000 €/kWh et celui des solutions de stockage d'énergie thermique par matériaux à changement de phase (actuellement les plus onéreuses se situant vers 50 €/kWh), comme l'illustre la Figure I-3.

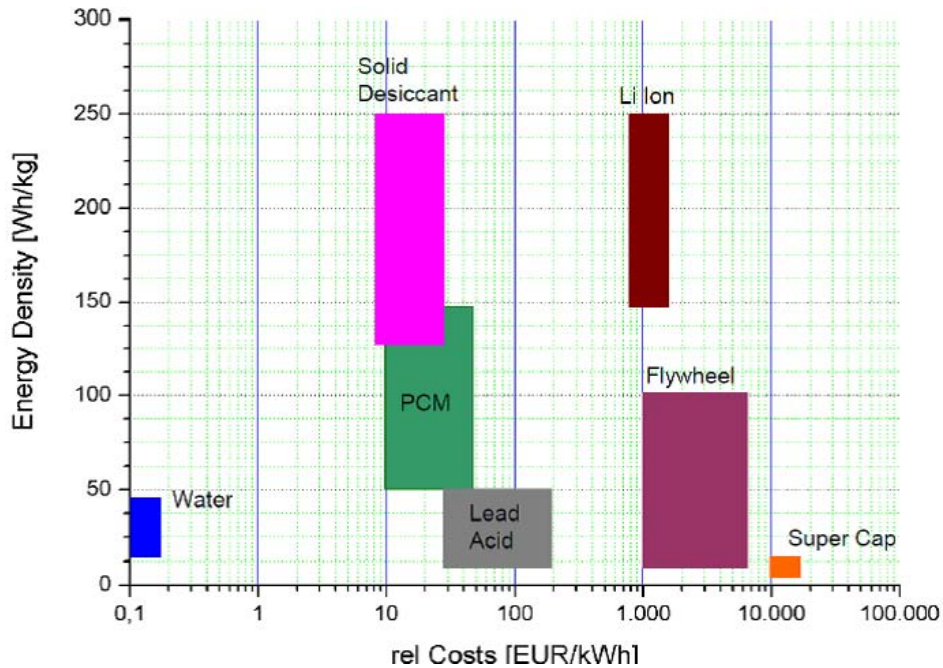


Figure I-3 : Coûts relatifs selon les différentes solutions de stockage de l'énergie électrique, mécanique et thermique (IEA, *Energy Storage Technology*, 2010).

L'objectif d'un système de stockage est de découpler la production d'électricité de la ressource énergétique. Deux échelles de temps apparaissent, les systèmes de stockage à court terme (< 1 h) qui ont pour objectif de :

- maintenir la production constante pendant les passages nuageux ;
- diminuer le nombre de phases de démarrage et d'arrêt des turbines.

Et, les systèmes de stockage de masse (> 1 h) qui ont pour objectif de :

- optimiser le fonctionnement des turbines ;
- adapter au maximum la production à la demande ;
- augmenter la capacité de la centrale.

Les systèmes de stockage d'énergie thermique ont généralement des temps de réponse assez longs et seront donc plus efficaces s'ils sont utilisés en tant que systèmes de stockage de masse.

2.2. Fonctionnement d'un procédé de stockage d'énergie thermique

Le procédé de stockage de l'énergie thermique se déroule en trois étapes :

- i. la charge, durant laquelle l'énergie thermique issue du champ solaire est emmagasinée ;
- ii. le stockage de la chaleur, de durée plus ou moins longue selon les besoins et/ou le procédé de mise en œuvre ;
- iii. la décharge qui correspond à la phase de restitution de l'énergie thermique pour produire de l'électricité.

Différentes options de pilotage d'une unité de stockage thermique peuvent être mises en œuvre selon les variations journalières et annuelles de l'ensoleillement et de la demande en électricité. Les principaux modes d'utilisation d'un procédé de stockage d'énergie thermique sont répertoriés ci-dessous et représentés sur la Figure I-4.

- Le « **lissage des transitoires de la puissance thermique issue du champ solaire dus aux variations de l'ensoleillement (passage de nuage d'au moins 1 h)** » (cf. Figure I-4 (a)). Ce fonctionnement permet de maintenir une efficacité élevée de la machine de conversion électrique en évitant les fonctionnements à charge partielle. Un stockage de petite taille (typiquement 1 h maximum à pleine charge) est nécessaire ;
- le « **déplacement de la période de production électrique** » (cf. Figure I-4 (b)). L'énergie thermique collectée dans le champ solaire durant la journée est envoyée au stockage. La production électrique est décalée dans le temps pour correspondre aux périodes de fortes demandes et de tarifs élevés. Les tailles typiques de stockage associées sont de l'ordre de 3 à 6 h à pleine charge;
- l' « **extension de la période de production électrique** » (cf. Figure I-4 (c)). Ce type de fonctionnement suppose un stockage de grande taille (typiquement de 3 à 12 h à pleine charge) et une petite turbine ;
- la « **concentration de la production électrique aux heures de pointe** » (cf. Figure I-4 (d)). La production électrique est exclusivement limitée aux périodes de forte demande et de tarifs élevés. Ce type de fonctionnement suppose un très grand stockage et une grosse turbine. Il permet d'obtenir les meilleures conditions de rachat de l'électricité.

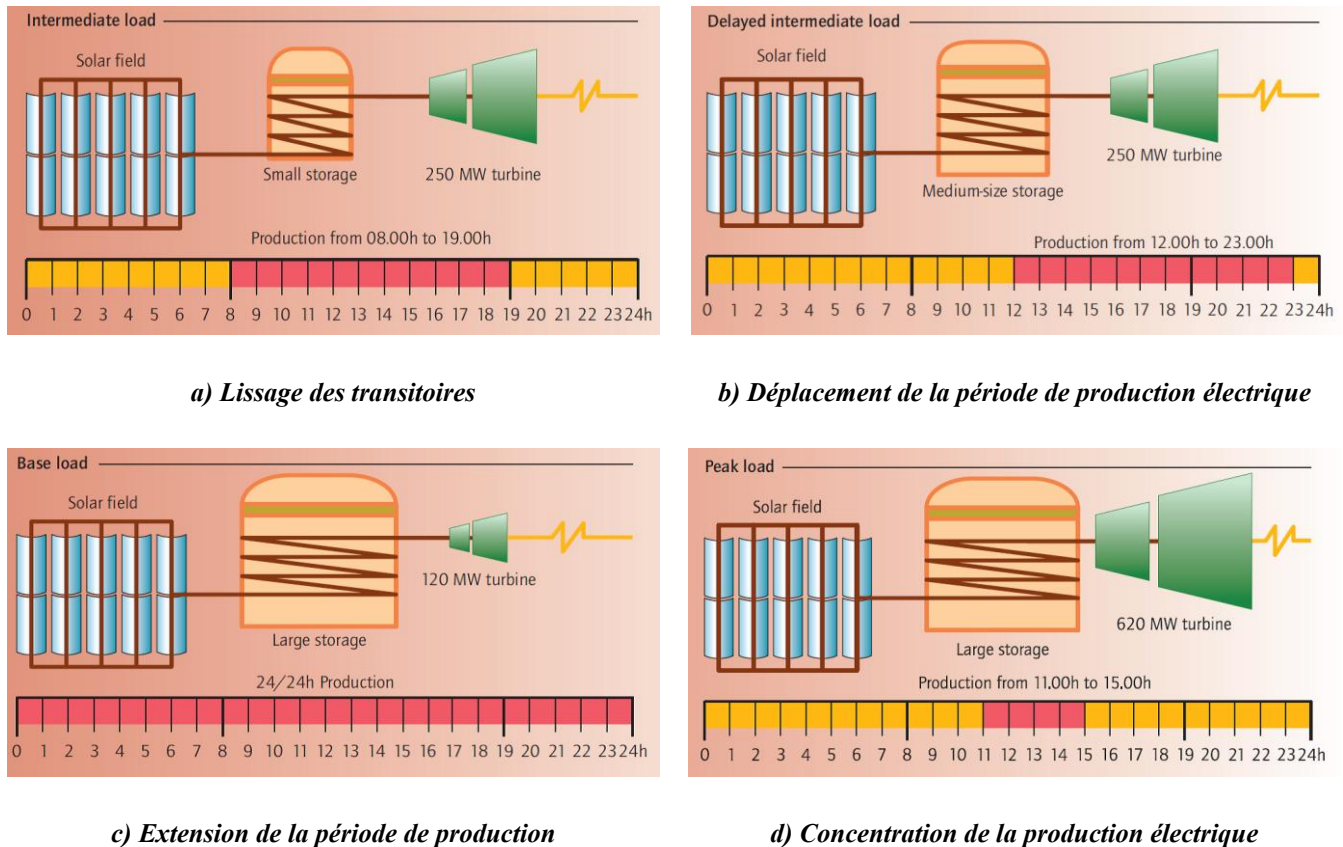


Figure I-4 : Illustration des différents modes d'utilisation d'une unité de stockage thermique dans une centrale solaire (OECD/IEA, technology roadmap, concentrating solar power, 2010).

2.3. Classification des systèmes de stockage

Dans les centrales solaires thermodynamiques, les systèmes de stockage d'énergie thermique peuvent être classés en deux catégories : actifs ou passifs. Le terme de stockage actif est utilisé dans le cas où le matériau de stockage circule dans la centrale. Ce type de stockage se sous divise encore en deux catégories :

- le stockage actif direct quand le matériau circule dans le champ solaire ;
- le stockage actif indirect dans le cas contraire.

À l'opposé, dans le cas d'un système de stockage d'énergie thermique passif (aussi appelé régénérateur), le matériau de stockage ne circule pas dans le procédé. L'énergie thermique du champ solaire transitant via un fluide caloporteur, est transférée vers le matériau de stockage à l'aide d'un échangeur. La structure de l'échangeur de chaleur est au sein même du matériau de stockage.

2.4. Critères de choix et de conception d'un système de stockage

Les critères de conception d'un système de stockage sont nombreux et leur importance relative est directement liée à la technologie de la centrale et au mode de fonctionnement souhaité. Si la capacité thermique, i.e. la quantité d'énergie stockée et restituée, est un point clé, d'autres critères doivent être pris en compte, qu'ils soient économiques :

- coût du matériau de stockage ;
- coût de l'échangeur de chaleur ;
- coûts d'investissement liés à l'encombrement du système de stockage.

Ou bien techniques :

- densité énergétique élevée (par unité de masse ou de volume) ;
- conductivité thermique élevée ;
- transferts de chaleur efficaces entre le fluide caloporteur/de travail et le matériau de stockage ;
- stabilité mécanique et chimique du matériau de stockage ;
- compatibilité chimique entre le fluide caloporteur/de travail, l'échangeur de chaleur et/ou le matériau de stockage ;
- réversibilité du matériau de stockage pour un nombre élevé de cycles de charge et de décharge ;
- peu de pertes thermiques ;
- contrôle/commande du procédé maîtrisé.

Tous ces points doivent être pris en compte lors de la conception et du dimensionnement de l'unité de stockage. Plusieurs solutions technologiques répondant à tout ou partie à ces critères ont été étudiées. Elles font l'objet des paragraphes suivants.

2.5. Stockage d'énergie thermique par chaleur sensible

2.5.1. Principe de fonctionnement

Dans un système de stockage par chaleur sensible, l'énergie thermique est stockée par l'augmentation de la température d'un matériau suivant la relation (I-1) :

$$E = \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} m \cdot C_p \cdot dT \quad (I-1)$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), m est la masse du matériau de stockage (kg), C_p est la chaleur spécifique du matériau de stockage ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Durant l'étape de charge, l'énergie thermique est transférée au média afin d'augmenter sa température. Celui-ci est stocké à la température de travail de l'étape de charge. Lors de la décharge, le média est refroidi afin de récupérer l'énergie thermique emmagasinée. La capacité d'un matériau à stocker de l'énergie thermique sensible dépend notamment de la valeur du produit entre sa masse volumique et sa chaleur spécifique, ρC_p . Néanmoins, les paramètres comme : la température d'exploitation, la conductivité thermique, la diffusivité, la pression de vapeur, la stabilité et le coût sont aussi importants (*Gil et al., 2010*). Le stockage par chaleur sensible peut être réalisé par un média solide (systèmes de stockage passifs) ou liquide (systèmes de stockage passifs ou actifs). Avec un média solide, le stockage a lieu dans un lit compact qui requiert un fluide caloporteur pour l'échange de chaleur. Pour un média liquide (sels fondus, huiles naturelles et synthétiques, eau) le stockage se fait en général dans des thermoclines ou dans des réservoirs de stockage (*Gil et al., 2010*).

2.5.2. Différents types de médias solides ou liquides

Lors du choix d'un média pour un système de stockage par chaleur sensible, plusieurs critères sont à prendre en compte. Ils sont répertoriés ci-dessous :

- les gammes de fonctionnement en termes de température et de pression doivent être adaptées au procédé ;
- la conductivité thermique du média doit être élevée (diminution de l'inertie) ;
- la masse volumique et la chaleur spécifique du média doivent être élevées (amélioration de la densité de stockage) ;
- le média doit être stable dans le temps et résistant aux cyclages ;
- le média doit être compatible avec les matériaux de construction ;
- le coût du média doit être faible.

Quelques exemples de matériaux solides et liquides généralement utilisés pour le stockage par chaleur sensible sont répertoriés dans l'article de *Gil et al., 2010*.

2.5.3. Solutions technologiques

Il existe différentes technologies permettant de mettre en œuvre un système de stockage par chaleur sensible. Le Tableau I-2 présente les solutions techniques développées à échelle industrielle.

Tableau I-2 : Quelques technologies de stockage par chaleur sensible existantes.

Technologies	Principes	Installations
Stockage passif dans un milieu solide	L'énergie thermique est transmise/récupérée par un fluide caloporteur à un milieu solide	Plataforma Solar de Almería/DLR
Stockage actif à deux réservoirs	Un réservoir « chaud » permet de stocker le fluide en sortie du champ solaire qui alimentera en période de non-ensoleillement le générateur de vapeur. En sortie de celui-ci, le fluide, refroidi, est dirigé vers un réservoir de stockage avant de retourner à nouveau vers le champ solaire.	SEGS I, SEGS II, Solar Two, Solar Tres, Andasol, Gemasolar...
Stockage actif à un réservoir ou thermocline	Dans ce type de stockage on n'utilise qu'un fluide et qu'un réservoir. Le fluide chaud et froid sont présents dans le même réservoir, avec un gradient thermique entre les deux. Ce gradient est nommé « thermocline ». Le fluide utilisé dans le réservoir est le fluide caloporteur	Solar One, PSA...
Stockage de vapeur	La vapeur surchauffée est stockée dans un réservoir d'eau sous pression dans lequel elle se condense. En phase de décharge, la vapeur est produite par la détente de l'eau saturée.	PS10

Le stockage par chaleur sensible est la technique de stockage la plus mature à ce jour. Ce type de stockage est utilisé industriellement dans plusieurs centrales solaires thermodynamiques. On peut notamment citer : Andasol 1 & 2 (2008), Extrasol 1 & 2 (2010), Alvarado I (2009), Archimede (2010) et une vingtaine d'autres centrales qui utilisent deux réservoirs de stockage en sels fondus. Solar One (mise en fonctionnement en 1982 et arrêtée 1985) et IEA-SSPS (en fonctionnement) utilisent respectivement un réservoir thermocline huiles/roches et un réservoir thermocline huile pure ou huile/acier. Récemment, dans la centrale solaire de GEMASOLAR (Tour solaire/Héliostats) possédant un système de stockage actif à deux réservoirs, une génération d'électricité en continu d'environ 20 MW_e a été mise en œuvre durant 48 h (6-7 Juin 2011). Cette première prouve la faisabilité d'une production d'électricité en continu dans une centrale solaire thermodynamique munie d'un stockage par chaleur sensible et souligne la robustesse du procédé développé (*Relloso et Lata, 2011*).

Quelques généralités sur le stockage d'énergie thermique par chaleur latente sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

2.6. Stockage d'énergie thermique par chaleur latente

2.6.1. Principe de fonctionnement

L'énergie thermique peut être stockée de façon isotherme grâce à un changement de phase des matériaux, solide/liquide ou liquide/vapeur. Durant l'étape de charge, l'énergie thermique fournie au média permet son échauffement, puis son changement de phase et éventuellement sa surchauffe. Celui-ci est ensuite

stocké à la température de charge. Lors de la restitution de l'énergie celui-ci change de nouveau de phase pour restituer l'énergie stockée et reprendre son état initial. La Figure I-5 représente les différentes étapes d'un tel système de stockage.

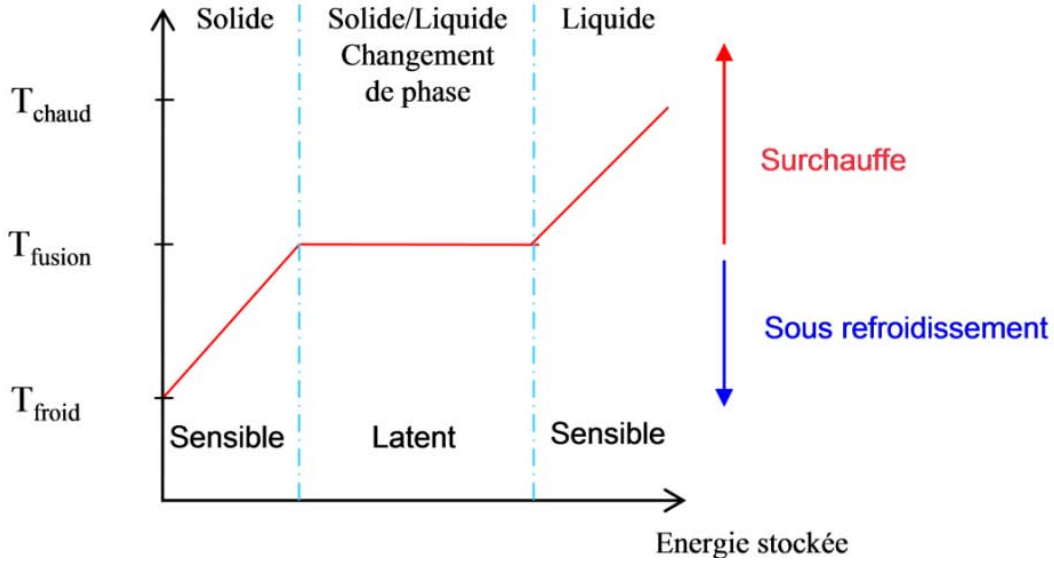


Figure I-5 : Profil de changement de phase pour le stockage par chaleur latente (solide/liquide).

La quantité d'énergie stockée dans le matériau à changement de phase est la somme des énergies sensibles et de l'énergie latente suivant la relation (I-2). La majeure partie de l'énergie stockée est comprise dans l'enthalpie de changement de phase du matériau.

$$E = \int_{T_{\text{froid}}}^{T_{\text{fusion}}} m \cdot C_{p,s} \cdot dT + m \cdot \Delta L + \int_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{chaud}}} m \cdot C_{p,l} \cdot dT \quad (\text{I-2})$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), m est la masse du matériau de stockage (kg), $C_{p,s}$ et $C_{p,l}$ sont respectivement les chaleurs spécifiques des matériaux solide et liquide ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔL est l'enthalpie de changement de phase ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Les procédés de stockage d'énergie thermique par chaleur latente sont généralement des systèmes de stockage passifs. Le fluide caloporteur passe dans le stockage uniquement pendant les phases de charge et de décharge. Le matériau de stockage ne circule pas, il est séparé du fluide caloporteur. Pour assurer le transfert de chaleur entre les deux, des échangeurs de chaleur sont utilisés. La majorité des procédés utilisent des transitions solide-liquide. L'utilisation de stockage par chaleur latente permet de réduire les volumes de stockage par rapport au stockage par chaleur sensible et d'avoir des températures de travail isothermes, en charge et en décharge. En revanche, les technologies à utiliser pour le transfert de chaleur et la sélection des matériaux sont plus complexes. Des problèmes subsistent encore, dont notamment la durée de vie des produits qui se dégradent après plusieurs cycles de fusion-solidification et les transferts thermiques qui sont complexes à optimiser (Gil et al., 2010).

2.6.2. Matériaux à changement de phase (MCP)

Lors du choix d'un matériau à changement de phase, plusieurs critères doivent être pris en compte, notamment la température de fusion qui doit être en adéquation avec l'utilisation qui va en être faite. Les critères de choix sont répertoriés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Critères à respecter lors du choix d'un matériau à changement de phase.

Thermiques	<ul style="list-style-type: none">○ Température de changement de phase adéquate○ Enthalpie de changement de phase élevée○ Conductivité thermique élevée
Physiques	<ul style="list-style-type: none">○ Masse volumique élevée○ Faible variation de volume au changement de phase○ Faible pression partielle de vapeur
Cinétiques	<ul style="list-style-type: none">○ Pas de surfusion (i.e. pas de cristallisation à une température inférieure à la température de fusion)○ Taux suffisant de cristallisation
Chimiques	<ul style="list-style-type: none">○ Stabilité à long terme à la température de travail○ Compatibilité avec les matériaux de construction○ Non toxicité○ Non inflammabilité
Économiques	<ul style="list-style-type: none">○ Abondance du matériau○ Disponibilité○ Coût du matériau

Quelques exemples de matériaux à changement de phase généralement utilisés pour le stockage par chaleur latente sont répertoriés dans les articles de *Mehling et Cabeza, 2008* et *Kenisarin, 2010*.

2.6.3. Solutions technologiques

Il existe différentes technologies permettant de mettre en œuvre un système de stockage par chaleur latente, comme les échangeurs tubulaires et les échangeurs à encapsulation. Un effort de recherche important sur l'amélioration des transferts thermiques doit être fait sur ce type de systèmes afin qu'ils soient viables et performants. Les solutions proposées pour atteindre ces objectifs (*Medrano et al., 2010*) sont les suivantes :

- augmenter la surface d'échange entre le caloporteur et le matériau à changement de phase ;
- utiliser des matériaux composites avec une conductivité améliorée ;
- utiliser un milieu intermédiaire pour transférer la chaleur du fluide caloporteur au matériau à changement de phase.

La technologie de stockage par chaleur latente n'est pas encore développée industriellement. La majorité des études menées sur ce type de technologie ont été faites à l'échelle laboratoire ou prototype. Seuls deux projets, le projet DISTOR (2004/2007) et le projet ITES (2010), ont mis en œuvre des prototypes de grande taille. Un prototype dimensionné pour 100 kW_{th} ayant une capacité de stockage effective de 58 kWh_{th} avec 2100 kg de mélange de 54% KNO₃/ 46% NaNO₃, a été testé dans la centrale solaire d'Almería en Espagne (centrale à capteurs cylindro-paraboliques, projet DISTOR). Un prototype de stockage couplé, sensible/latent/sensible d'une capacité de 1 MWh_{th} a été implanté dans la centrale d'Endesa en Espagne en 2009. Le module de stockage par chaleur latente contient 14 tonnes de NaNO₃ (Laing *et al.*, 2009a & b).

Le stockage d'énergie thermique par voie thermochimique est présenté dans les paragraphes qui suivent.

2.7. Stockage d'énergie thermique par voie thermochimique

2.7.1. Définition

Le terme de stockage thermochimique recouvre deux phénomènes : la sorption et la réaction chimique. Le stockage de chaleur par sorption est intéressant pour le stockage basse température ($T \approx 80$ °C) tandis que pour des applications de type solaire concentré ($T \approx 200$ à 1000 °C), ce sont les réactions de synthèse chimique qui semblent être les plus adaptées. La Figure I-6 présente la classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique.

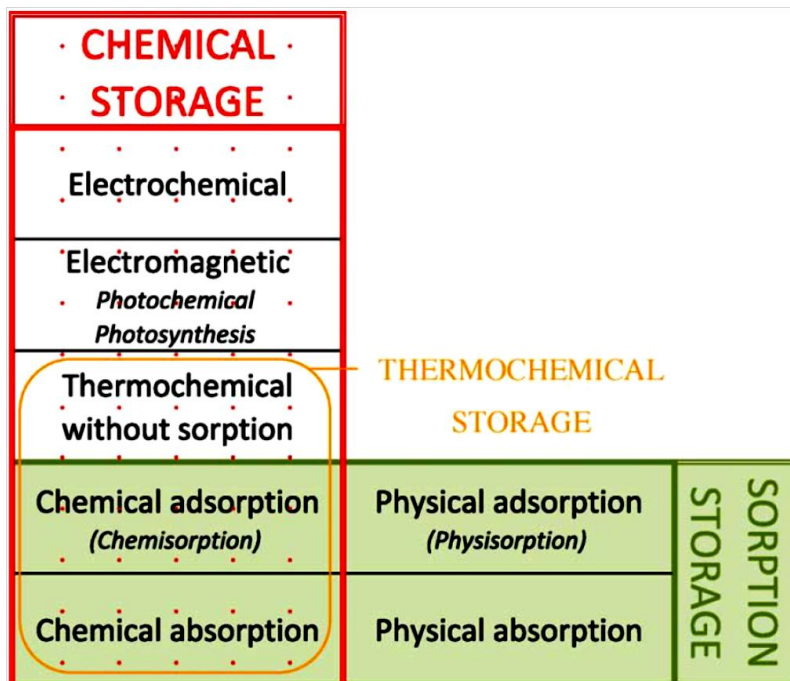


Figure I-6 : Classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique (Edem N'Tsoukpoe *et al.*, 2009).

Les gammes de température de stockage pour une application dans une centrale solaire thermodynamique sont de l'ordre de 300 à 550°C. Ainsi, seuls les phénomènes de stockage thermochimique sans sorption seront étudiés.

2.7.2. Principe de fonctionnement

La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques pour stocker l'énergie. De façon générale, les réactions sont de la forme :



Les réactions les plus couramment rencontrées sont de la forme suivante :



Pour ce type de stockage, la réaction mise en jeu doit être totalement réversible afin que le procédé ne perde pas sa capacité de stockage au cours des cycles. Le schéma de principe du stockage de chaleur par voie thermochimique est présenté sur la Figure I-7.

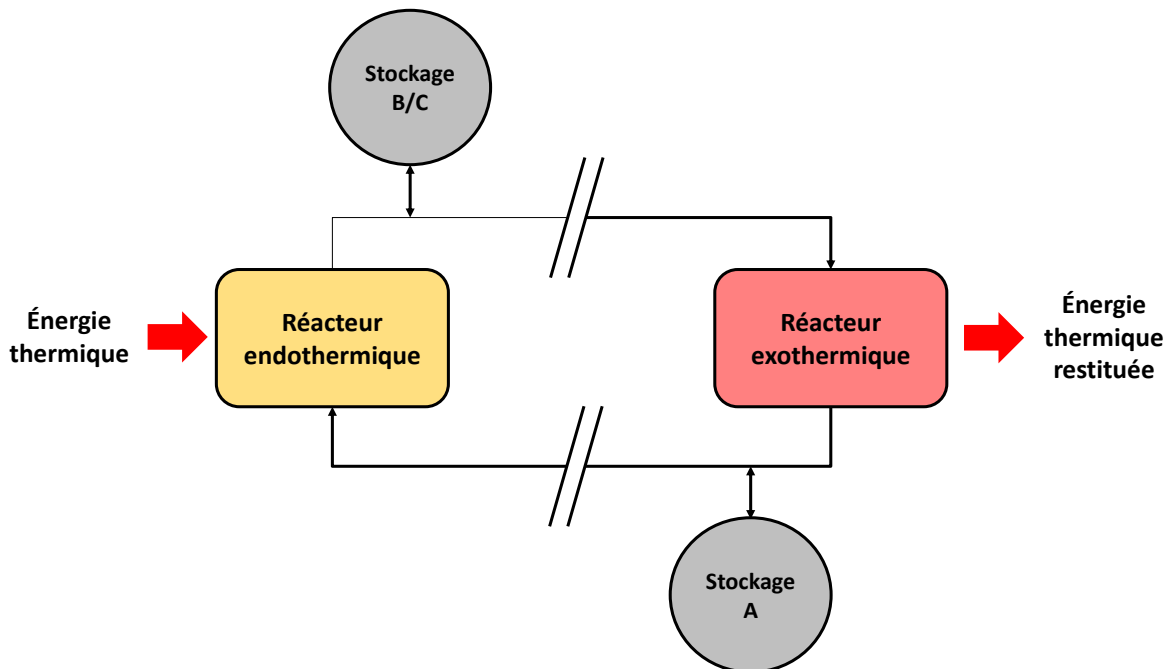


Figure I-7 : Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermochimique.

Lors de l'étape de charge, l'énergie thermique issue du champ solaire permet de mettre en œuvre la réaction endothermique. Les produits de cette réaction (B et C) sont séparés et stockés. Lorsque l'énergie thermique doit être restituée, les produits stockés (B et C) sont mis en contact afin de réaliser la réaction exothermique réversible et ainsi restituer la chaleur et régénérer le produit initial (A).

La quantité d'énergie qui peut être stockée dans une réaction chimique de type $A + \Delta H_r \Leftrightarrow B + C$ est la somme des énergies sensibles des matériaux et de la chaleur de réaction. La quantité d'énergie stockée est exprimée selon la relation (I-5) :

$$E = \sum_{i=1}^N \int_{T_i}^{T_f} m_i \cdot C_{p_i} \cdot dT + n_A \times \Delta H_r \quad (I-5)$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), n_A est le nombre de moles du produit A (mol), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ($J.mol^{-1}_A$).

2.8. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique

Le Tableau I-4 répertorie les caractéristiques des trois systèmes de stockage d'énergie thermique présentés. Six paramètres fondamentaux ont été choisis : la densité énergétique, la température de stockage, la durée de stockage, le transport de l'énergie, la maturité du système et la complexité de mise en œuvre du système.

Tableau I-4 : Caractéristiques des différents systèmes de stockage de chaleur.

		Stockage par chaleur sensible	Stockage par chaleur latente	Stockage par voie thermochimique
Densité énergétique	Volumétrique	Faible ~15 - 60 kWh.m ⁻³	Moyenne ~ 50 -100 kWh.m ⁻³	Elevée ~100 - 500 kWh.m ⁻³
	Massique	Faible ~ 0,02- 0,03 kWh.kg ⁻¹	Moyenne ~ 0,05-0,1 kWh.kg ⁻¹	Haute ~0,5-1 kWh.kg ⁻¹
Température de stockage		Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge ou température ambiante
Durée de stockage		Limitée (Pertes thermiques)	Limitée (Pertes thermiques)	Théoriquement illimitée
Transport de l'énergie		Faible distance	Faible distance	Distance théoriquement illimitée (Kato & al., 2006)
Maturité		Echelle industrielle (20 MW _e)	Echelle pilote (100 kW _{th})	Echelle laboratoire (1-5 kW _{th})
Technologie		Simple	Moyenne	Complexe

Chapitre I/ Étude bibliographique

Actuellement le stockage de chaleur par voie thermochimique est le procédé de stockage thermique le moins mature, mais celui-ci offre plusieurs avantages par rapport aux deux autres systèmes :

- la densité énergétique (volumétrique ou massique) est respectivement 5 à 10 fois plus importante que pour des systèmes de stockage par chaleur latente ou par chaleur sensible ;
- la restitution de la chaleur peut se faire à température constante ;
- la durée de stockage et la distance de transport des réactifs sont théoriquement illimitées, puisque les produits peuvent être stockés à température ambiante (aucune perte thermique). C'est le seul procédé de stockage de chaleur qui permet de réaliser un stockage « inter-saisonnier », c'est-à-dire, stocker l'énergie l'été pour la restituer l'hiver.

En développant un procédé de stockage par voie thermochimique, une nouvelle génération de systèmes de stockage d'énergie thermique pourra être mise en place dans les centrales solaires thermodynamiques, réduisant ainsi les volumes de stockage, permettant de transporter l'énergie et de la restituer à des températures parfaitement contrôlées, mais aussi de stocker de la chaleur à haute température (au-delà de 400 °C). Aujourd'hui, développer un tel système reste un défi technologique.

Un état de l'art sur le stockage d'énergie par voie thermochimique va être présenté dans le paragraphe suivant. Cet état de l'art permettra de comparer les travaux réalisés et de déterminer le couple réactionnel le plus prometteur pour une application dans des centrales solaires thermodynamiques.

3. État de l'art du stockage de l'énergie thermique par voie thermochimique

Le développement du procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique qui est l'objet de cette thèse se focalise sur les moyennes et hautes températures (300 – 1000°C). L'état de l'art présenté ne répertorie pas les systèmes de stockage par voie thermochimique basses températures (< 300°C). Récemment, deux articles traitant de cette problématique ont été publiés et donnent les indications nécessaires sur les travaux déjà réalisés (*Edem N'Tsoukpoe et al., 2009* et *Wongsuwan et al., 2001*).

3.1. Intérêt scientifique porté au stockage par voie thermochimique depuis 1900

Afin d'observer l'évolution de l'intérêt porté au stockage par voie thermochimique du début du 20^{ème} siècle à aujourd'hui, les évolutions temporelles du nombre de publication d'articles et de brevets ont été tracées (cf. Figure I-8).

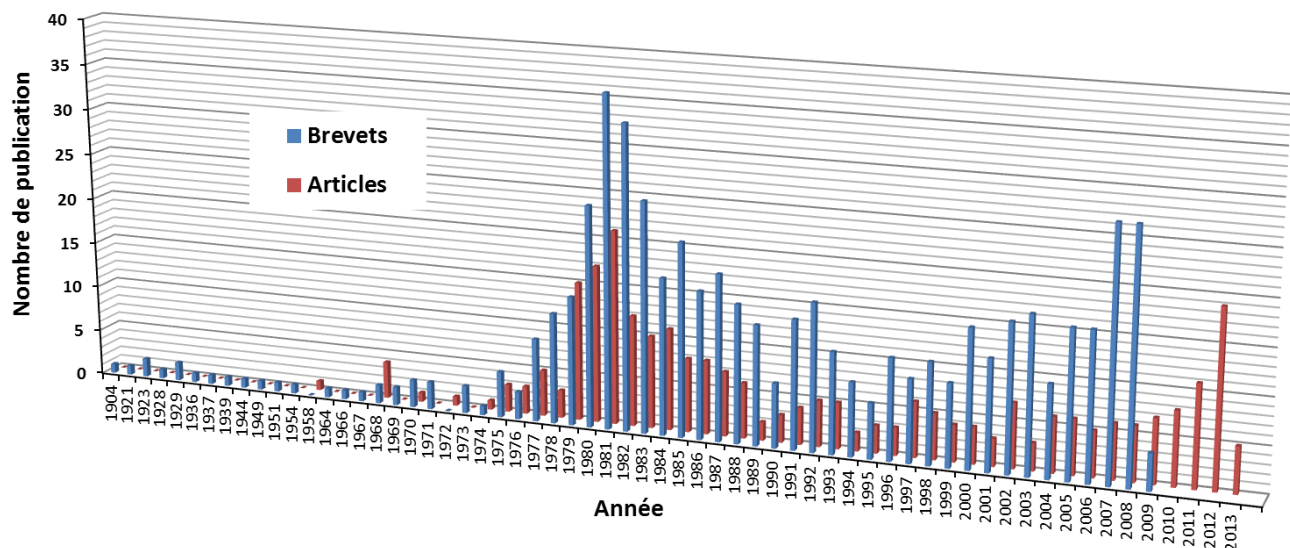


Figure I-8 : Évolution temporelle de la publication d'articles et de brevets concernant le stockage par voie thermochimique.

L'intérêt pour cette filière est clairement lié aux fluctuations du prix des énergies fossiles. En effet, les prémices des recherches ont réellement commencé au début des années 70 et une intensification de celles-ci s'est produite au milieu des années 70, en même temps que le premier choc pétrolier. Les publications ont ensuite augmenté jusqu'en 1982, puis ont chuté. Par la suite l'activité est restée faible mais constante, une nouvelle augmentation apparaît depuis 2007.

Aujourd'hui, les recherches sur le stockage d'énergie par voie thermochimique recommencent à éveiller l'intérêt des centres de recherche, on peut notamment citer : la DLR en Allemagne, l'Australian National University (ANU) en Australie, l'institut de technologie de Tokyo, le CEA et PROMES en France.

3.2. Comment développer un procédé de stockage par voie thermochimique ?

La mise en œuvre d'un procédé de stockage par voie thermochimique requiert la synergie de diverses disciplines techniques comme illustré sur la Figure I-9.

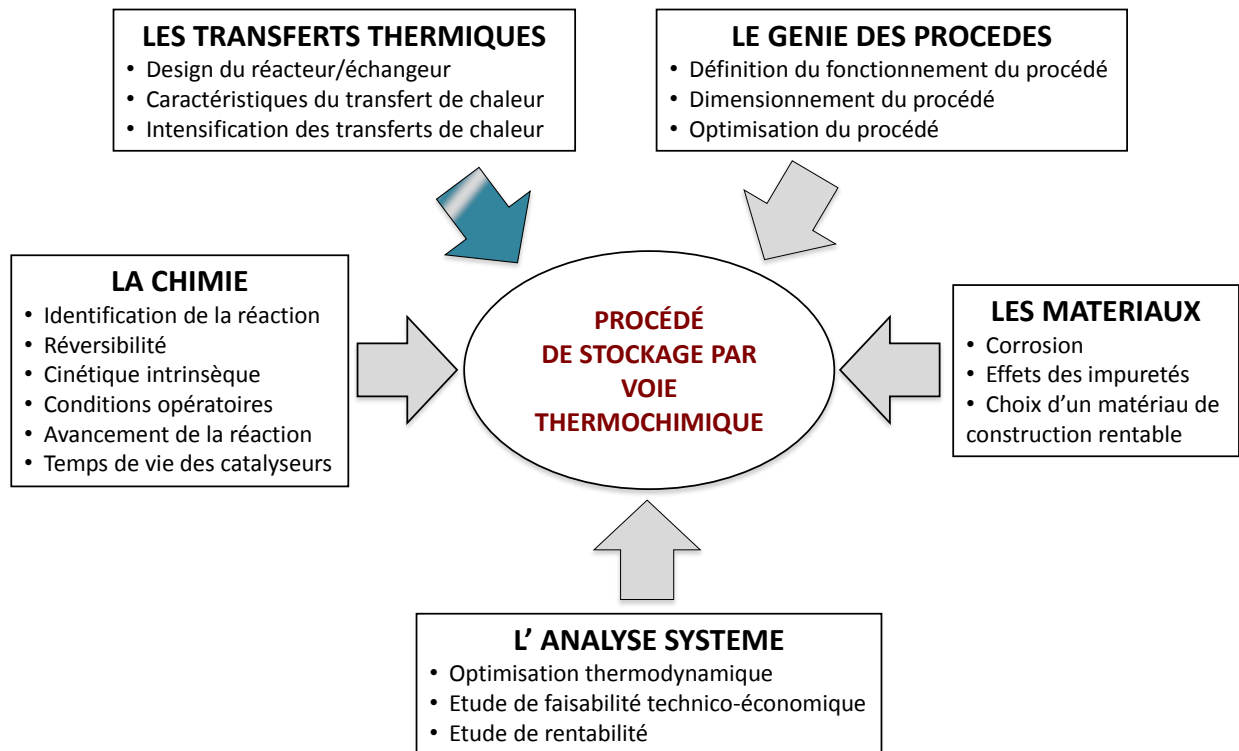


Figure I-9 : Disciplines techniques nécessaires au développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique (Garg et al., 1985).

Cinq disciplines apparaissent : la chimie, les transferts thermiques, le génie des procédés, l'étude des matériaux et l'analyse système. Généralement, les premières étapes mises en œuvre sont le choix de la réaction et le choix du procédé. Le choix de la réaction se fait de façon logique en utilisant des facteurs fondamentaux comme la thermodynamique du système, la cinétique, la réversibilité, les conditions opératoires de température et de pression, l'avancement de la réaction, les problèmes de sécurité, etc. Par la suite, les différentes tâches à effectuer consisteront à choisir la technologie du réacteur chimique, à optimiser les transferts de matière et les transferts thermiques, concevoir le procédé et à en optimiser son fonctionnement.

L'étude réalisée dans cette thèse suit cette démarche. Dans un premier temps l'état de l'art permettra de déterminer la réaction la plus appropriée, ensuite la technologie du réacteur sera choisie, les matériaux et la cinétique chimique seront caractérisés et la démonstration du procédé sera mise en œuvre. L'optimisation du procédé et l'étude des transferts thermiques ne seront pas traitées dans cette thèse.

3.3. Définitions des paramètres

3.3.1. Critères de sélections

Afin de sélectionner une réaction adéquate pour un système de stockage thermochimique, des critères de choix ont été définis par *Wentworth et Chen, 1976*. Ils sont annotés par les mentions **SHOULD** ou **MUST**, signifiant respectivement que le critère est souhaité ou qu'il est indispensable. Les critères sont présentés ci-dessous :

- réaction endothermique : gamme de température $< 1000^{\circ}\text{C}$ (**MUST**) ;
- réaction exothermique : gamme de température $320^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$ (**MUST**) ;
- ΔH_r important et volume molaire faible afin de maximiser la densité de stockage ($\sim 300 - 500 \text{ kWh.m}^{-3}$) (**MUST**) ;
- réaction complètement réversible (notion de durée dans le temps) (**MUST**) ;
- réaction intrinsèquement rapide (**SHOULD**) ;
- les produits doivent être facilement séparables et stables (peu réactifs avec l'eau et l'oxygène) pendant la période de stockage (**SHOULD**) ;
- les produits utilisés doivent être facilement manipulables, notion de sécurité (**SHOULD**) ;
- le procédé doit être énergétiquement rentable (**MUST**) ;
- retours d'expérience disponibles (**SHOULD**).

La majorité des réactions pouvant être utilisées pour du stockage thermique ont été répertoriées par plusieurs auteurs (*Wentworth et Chen, 1976* ; *Ervin, 1977* ; *Garg et al., 1985*). Les caractéristiques qu'ils ont utilisées pour les lister sont les suivantes : la famille du réactif, l'enthalpie de réaction, la densité énergétique et la température d'équilibre. Les déterminations de la température d'équilibre et de la densité énergétique sont détaillées ci-dessous.

3.3.2. Température d'équilibre

Wentworth et Chen, 1976 ont défini la température à laquelle une réaction réversible pouvait être mise en œuvre à l'aide d'une étude thermodynamique. Cette température appelée température d'équilibre, est un paramètre très utile lors du choix de la réaction puisqu'elle permet de faire une sélection rapide parmi différents couples réactionnels grâce à la température opératoire à laquelle l'utilisateur veut travailler. Le détail des calculs n'est pas présenté ici mais peut être retrouvé dans l'article de *Wentworth et Chen, 1976*.

La température d'équilibre, T_{eq} (K), peut être approximée par la relation (I-6).

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{Tréf}^0}{\Delta S_{Tréf}^0} \bigg|_{\Delta C_p=0 \text{ et } K=1} \quad (I-6)$$

Où, $\Delta H_{Tréf}^0$ est l'enthalpie de réaction à la température de référence ($J.mol^{-1}$) et $\Delta S_{Tréf}^0$ est l'entropie de réaction à la température de référence ($J.mol^{-1}.K^{-1}$). Deux hypothèses sont considérées, il n'y a pas de variation de la chaleur spécifique ($\Delta C_p = 0$) et le système est à l'équilibre ($K = 1$).

3.3.3. Densité énergétique

La densité énergétique est un paramètre indispensable à prendre en compte lors du développement d'un procédé de stockage d'énergie. Elle correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume ($kWh.m^{-3}$) ou de masse ($kWh.kg^{-1}$). Ce paramètre va fortement influencer la taille de l'installation et donc son coût. En thermochimie, la valeur de la densité énergétique calculée pour un même produit peut être très différente suivant les auteurs.

Afin de mieux appréhender le calcul de ce paramètre, la démarche suivante est proposée. Tout d'abord, il est nécessaire de définir les produits à prendre en compte, soit les réactifs de la réaction endothermique ou ceux de la réaction exothermique. Dans cette étude, la densité énergétique sera calculée en fonction du volume du réactif de la réaction endothermique (soit A). La densité énergétique volumétrique est définie par la relation (I-7) :

$$D_v = \frac{n_A \cdot \Delta H_r}{V} \quad (I-7)$$

Où, D_v est la densité énergétique volumétrique ($J.m^{-3}$), n_A est le nombre de moles qui réagit lors de la réaction endothermique (mol_A), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ($J.mol_A^{-1}$) et V est le volume du matériau de stockage (m^3).

Dans cette définition, le volume du matériau peut s'exprimer de différentes manières. Si le produit A est un gaz, il faut spécifier les conditions de température et de pression. Si le produit A est un solide, il faut définir la propriété utilisée parmi :

- la « densité du squelette » : la densité du matériau sans porosité ;
- la « densité apparente » : la densité du matériau en tenant compte de la porosité de la particule ;
- la « densité du lit de particules ou densité en vrac » : la densité du matériau en tenant compte de la porosité de la particule et de la porosité du lit de particules.

Dans cette étude, la densité énergétique volumétrique sera calculée en fonction de la densité du lit de particules. Généralement la porosité, ε , rencontrée dans un lit de particules est comprise entre 0,4 et 0,5

pour des particules quasiment sphériques (*Kunii et Levenspiel, 1991*). La valeur de porosité utilisée pour la suite des calculs sera fixée à 0,5.

La densité énergétique massique est définie par la relation (I-8) :

$$D_m = \frac{n_A \cdot \Delta H_r}{m_A} \quad (\text{I-8})$$

Où, D_m est la densité énergétique massique (J.kg^{-1}), n_A est le nombre de moles qui réagit lors de la réaction endothermique (mol_A), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction (J.mol_A^{-1}) et m_A est la masse du matériau de stockage (kg).

Communément, la densité énergétique est exprimée en kWh.kg^{-1} ou en kWh.m^{-3} .

3.4. Revue des différents systèmes de stockage par voie thermochimique à moyennes et hautes températures (300 - 1000°C)

Cet état de l'art présente les différentes réactions qui ont été ou qui sont encore étudiées pour le développement d'un procédé de stockage par voie thermochimique. Les réactions sont classées dans six catégories : les hydrures métalliques, les carbonates, les hydroxydes, les réactions d'oxydo-réduction, les systèmes ammoniacs et les réactions organiques. Dans chacune de ces catégories, les différentes réactions mises en jeu sont présentées, comme résumé dans la Figure I-10 :

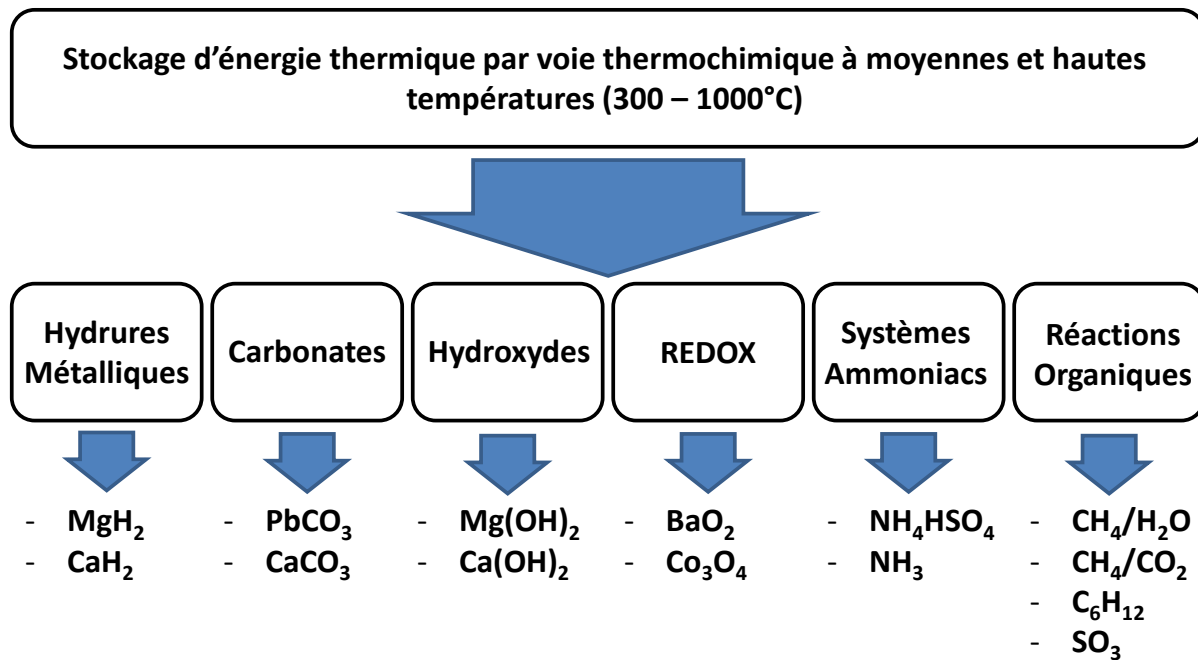
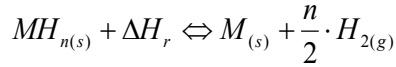


Figure I-10 : Classification des réactions dans l'état de l'art.

3.4.1. Hydrures métalliques

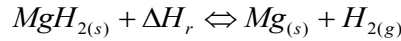
Les réactions réversibles mettant en œuvre des hydrures métalliques sont de la forme suivante :



Ces réactions sont généralement étudiées pour stocker de l'hydrogène. Les premières recherches ont été réalisées dans le secteur automobile, pour les moteurs à hydrogène (*Harries et al., 2012*). Ces études ont mené à la conception et au dimensionnement de réacteurs puis ont été étendues à des domaines plus larges comme par exemple, les pompes à chaleur (*Yang et al., 2010*) et, au début des années 1990, au stockage d'énergie thermique (*Harries et al., 2012*).

Deux hydrures métalliques ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique dans des centrales solaires à concentration : l'hydrure de magnésium (MgH_2) et l'hydrure de calcium (CaH_2). L'hydrure de calcium a été utilisé pour stocker de la chaleur à des températures comprises entre 950 et 1100°C. L'entreprise EMC Solar a construit un réacteur garni de 50 kg de CaH_2 . Actuellement, ce réacteur est en cours de test afin de déterminer les cinétiques et les densités énergétiques du système (*Harries et al., 2012*).

L'hydrure de magnésium est l'hydrure métallique qui a été le plus étudié, que ce soit pour le stockage d'hydrogène ou le stockage de chaleur (*Paskevicius et al., 2010*). La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{H_2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 250 et 500°C pour des pressions partielles en hydrogène comprises entre 0,1 et 10 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-11. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en hydrogène et de la température du système.

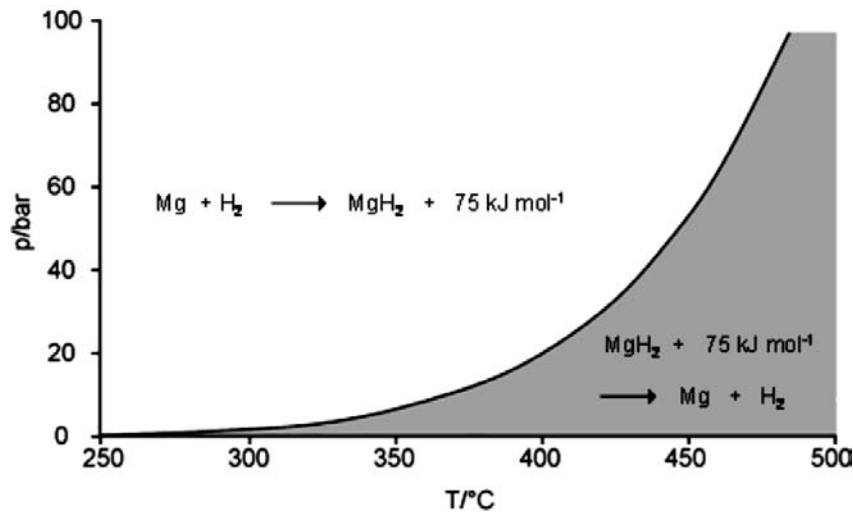


Figure I-11 : Données d'équilibre de la réaction $MgH_2 \rightleftharpoons Mg + H_2$ (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

Chapitre I/ Étude bibliographique

Au début des années 1990 l'institut Max Planck, en Allemagne, a commencé les recherches sur ce matériau (*Bogdanović et al., 1990*). L'hydrure de magnésium a la plus forte capacité de stockage d'hydrogène, avec 7,7 wt% (*Paskevicius et al., 2010*). Lors de son utilisation, des problèmes majeurs sont apparus : les vitesses de réaction sont faibles et les limitations des transferts thermiques sont fortes quand les quantités de matériau mises en jeu sont trop importantes.

Les premières recherches ont porté à la fois, sur l'augmentation de la vitesse de réaction et sur l'étude de la stabilité des produits au cours des cycles. La réaction a été catalysée en dopant la poudre de magnésium avec de la poudre de nickel (4 – 10%w) et de la poudre de fer (50 %mol). Mille cycles de charge/décharge ont été atteints avec le composé Mg - 2%w Ni ($T_{\text{charge}} = 360^{\circ}\text{C}$ - $P_{\text{charge}} = 0,14 \text{ MPa}$ / $T_{\text{décharge}} = 230^{\circ}\text{C}$ - $P_{\text{décharge}} = 0,44 \text{ MPa}$). Un mélange dopé Mg - 4 %w Ni a été testé dans des conditions de réaction plus sévères ($T_{\text{charge}} = 480^{\circ}\text{C}$ / $P_{\text{charge}} = 10 \text{ MPa}$) et 650 cycles ont été atteints avec une perte de capacité de stockage de l'hydrogène de 25%. Cette perte de performance à haute température est due au frittage des particules de Mg au-delà de 450°C . Le mélange dopé en poudre de fer (Mg_2FeH_6) est, quant à lui, plus stable sous des conditions de réaction sévères ($T_{\text{charge}} = 590^{\circ}\text{C}$ - $P_{\text{charge}} = 14,9 \text{ MPa}$ / $T_{\text{décharge}} = 510^{\circ}\text{C}$ - $P_{\text{décharge}} = 13,8 \text{ MPa}$). Six cents cycles ont été atteints sans perte de réversibilité (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

L'institut Max Planck a construit trois prototypes : un générateur de vapeur (Figure I-12 (a)), un système de stockage d'énergie thermique solaire (Figure I-12 (b)) et un système « cooking and cooling » (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

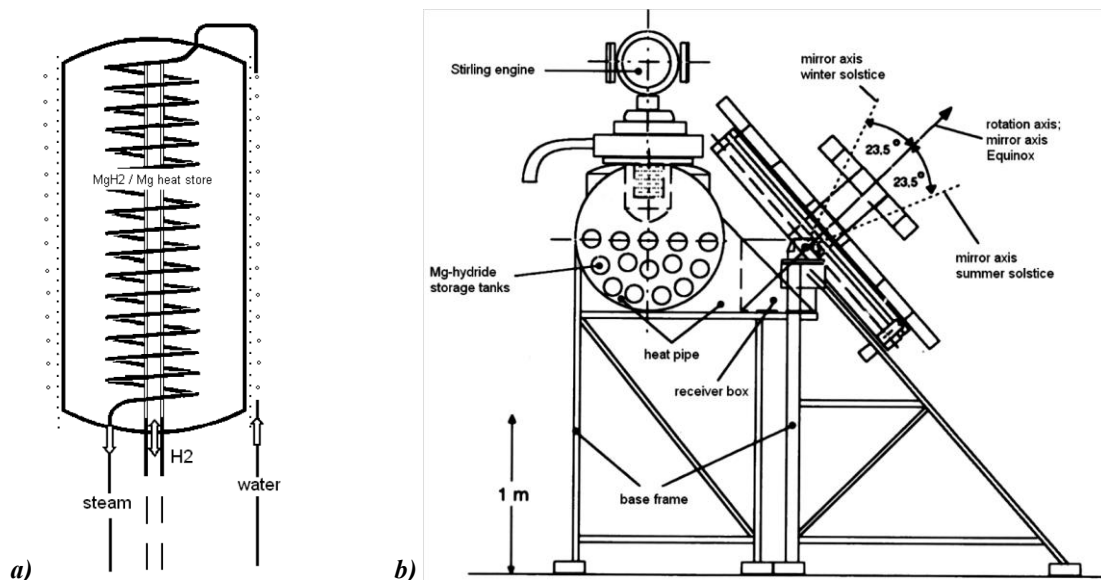


Figure I-12 : Prototypes de l'institut Max Planck : a) générateur de vapeur de 4 kW ; b) centrale solaire thermique équipée d'un stockage thermochimique MgH_2 (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

Le générateur de vapeur présenté sur la Figure I-12 (a) est un réservoir de 20 L rempli de 14,5 kg de MgH_2 dopé en Ni. Un tube hélicoïdal est installé dans le réacteur. De l'eau circule dans ce tube et est vaporisée

Chapitre I/ Étude bibliographique

lors de la réaction d'hydrogénation (étape de décharge). Une résistance chauffante installée sur les parois du réacteur permet de fournir la puissance nécessaire lors de la réaction de déshydrogénation. L'hydrogène est stocké dans six réservoirs pressurisés. Les température et pression d'utilisation maximales du réacteur sont respectivement de 450°C et 5 MPa. Un débit de production de vapeur de 6 kg.h⁻¹ est atteint lorsque la puissance fournie par le réacteur est de 4 kW. Les température et pression maximales de la vapeur sont respectivement de 400°C et 4 MPa. La densité énergétique de l'installation est de 0,25 kWh.kg⁻¹_{d'installation} et de 500 kWh.m⁻³_{réacteur_MgH₂}.

Une collaboration entre l'institut Max-Planck, l'IKE (institut de l'université de Stuttgart) et l'HTC Solar Compagny a permis de développer le prototype de centrale solaire thermique présenté sur la Figure I-12 (b). Il est composé de 7 éléments : un système de concentration d'irradiations solaires (6,5 m² de miroirs), une cavité réceptrice du flux concentré, un moteur Stirling, un échangeur de chaleur, un système de stockage par voie thermochimique et un système de stockage d'hydrogène sous pression. Les températures de fonctionnement de ce système sont comprises entre 350 et 450°C. Lorsque l'énergie radiative solaire est utilisable, celle-ci chauffe un fluide caloporteur. Le fluide caloporteur cède sa chaleur au moteur Stirling qui la convertit en électricité. En même temps, une partie de la chaleur est déviée vers le réacteur chimique pour mettre en œuvre la déshydrogénation de MgH₂. Lors des périodes de faible ou sans irradiation, l'hydrogène est renvoyé dans le réacteur pour produire de la chaleur qui est ensuite convertie en électricité dans le moteur Stirling.

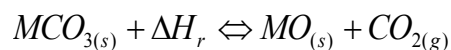
Le Tableau I-5 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple MgH₂/Mg, H₂ dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-5 : Avantages et inconvénients du couple MgH₂/Mg, H₂.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{MgH}_{2(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Température (350-450°C) ○ Réversibilité de la réaction (600 cycles) ○ Pas de produit secondaire ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Retour d'expérience 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Risque H₂ ○ Stockage de H₂ ○ Cinétique de réaction lente (quelques heures) ○ Dopage du matériau Fe ou Ni ○ Frittage ○ Pression de fonctionnement (50-100 bar) ○ Transfert thermique (solide/paroi)

3.4.2. Carbonates

Les réactions réversibles mettant en œuvre des carbonates sont de la forme suivante :

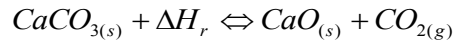


Les carbonates sont des matériaux que l'on trouve en abondance sur la Terre. Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures généralement supérieures à 500°C. Deux carbonates ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique : le carbonate de calcium

et le carbonate de plomb. Aujourd'hui, la majorité des études menées sur le carbonate de calcium concernent la séquestration du CO₂ (Stanmore et Gilot, 2005).

3.4.2.1. Carbonate de calcium

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut 178 kJ.mol⁻¹_{CaCO₃} et les températures opératoires sont comprises entre 600 et 1000°C pour des pressions partielles en CO₂ comprises entre 0 et 1 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-13. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone et de la température du système.

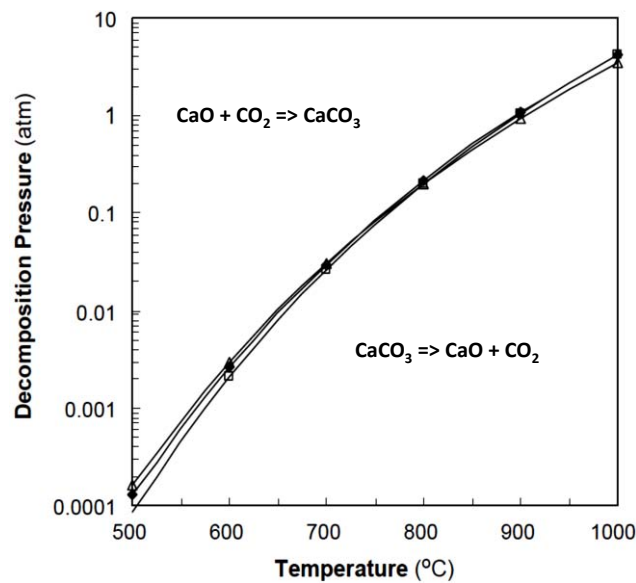


Figure I-13 : Données d'équilibre de la réaction réversible $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Stanmore et Gilot, 2005).

Au milieu des années 1970, Barker, 1973 a proposé d'utiliser cette réaction pour stocker de l'énergie thermique. Ses premières études ont porté sur la cyclabilité du produit. Des problèmes de réversibilité ont été observés avec des particules de 10 µm. Une couche de passivation est créée lors de la réaction de carbonatation et donc, la réaction est alors limitée par la réduction de la diffusion du CO₂ dans la particule. Des particules submicroniques (10 nm) ont ensuite été utilisées pour éviter les problèmes de diffusion et ainsi, augmenter la réversibilité de la réaction. Avec ces particules, 30 cycles ont été atteints sans perte de réversibilité. La conversion du matériau lors du test de cyclage est de 93% (Barker, 1974). Néanmoins, un autre problème est apparu, la densité énergétique volumétrique du produit cyclé n'est plus que de 10% de sa valeur théorique, soit 35,3 kWh.m⁻³_{CaCO₃_vrac}, car la masse volumique du produit en vrac est très faible, 100 kg.m⁻³_{CaCO₃_vrac}.

Au début des années 80, la réaction de décarbonatation de CaCO₃ a été mise en œuvre dans deux technologies de réacteur solaire : un lit fluidisé discontinu et un four tournant continu (Flamant, 1980).

Les rayons solaires concentrés issus d'un four solaire de type parabolique sont soit dirigés vers la paroi du lit fluidisé, soit dirigés vers l'espace annulaire du four tournant. La puissance utile du four solaire est de 1,4 kW et les températures pouvant être atteintes dans les réacteurs sont comprises entre 300 et 1500°C. Les taux de conversion atteints lors de la décarbonatation de CaCO_3 dans le lit fluidisé et dans le four tournant sont respectivement de 100% et de 60% (Flamant, 1980 ; Badie et al., 1980).

En 1981, *Foro* a développé un réacteur en lit fluidisé annulaire. La Figure I-14 présente le schéma du réacteur.

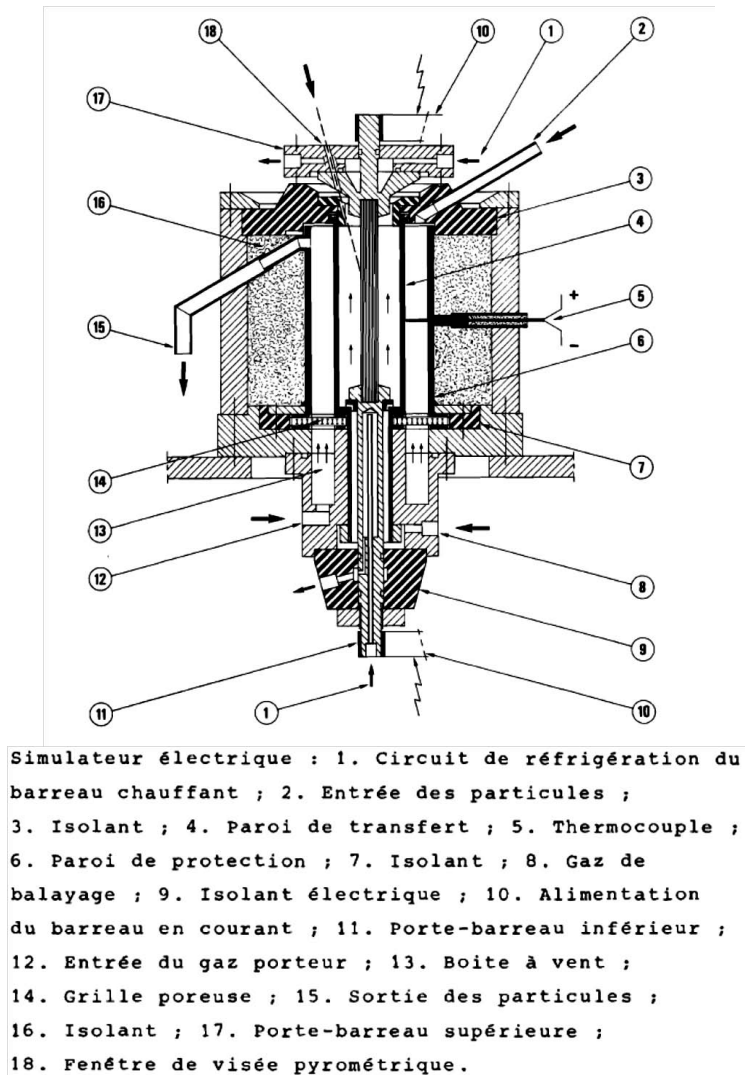


Figure I-14 : Schéma du réacteur à lit fluidisé annulaire utilisé par *Foro*, 1981.

La puissance électrique fournie est de 3 kW pour une puissance utile de 1 kW. Le réacteur est alimenté en continu par un débit de CaCO_3 (0 – 20 g.min⁻¹). Les taux de conversion atteints dans l'installation dépendent du débit de solide et de la température. À 850°C, ils sont compris entre 35% et 62% pour des débits respectifs de 17,2 et 8,7 g.min⁻¹. Cette étude a démontré la faisabilité d'opérations thermochimiques de type « décomposition thermique » dans un lit fluidisé (*Foro*, 1981).

Chapitre I/ Étude bibliographique

Après quelques années sans études, *Kyaw et al., 1996a & b* ont réalisé une étude en thermogravimétrie et ont proposé différents concepts de systèmes de stockage. Ces concepts diffèrent sur la façon de stocker le CO₂ après la décarbonatation :

- compresser le CO₂ dans un réservoir ;
- utiliser une autre réaction réversible (MgO) ;
- utiliser une zéolite pour adsorber le CO₂.

Le système dans lequel le CO₂ est stocké sous pression dans un réservoir permet de restituer l'énergie thermique au même niveau de température que celui de l'étape de charge. Le système CaO-CO₂-MgO agit quant à lui, comme une pompe à chaleur, la température pouvant être augmentée de 500°C à 1000°C.

En 2001, la réversibilité de la réaction a été améliorée en dopant le matériau avec du titane (CaTiO₃) (*Aihara et al., 2001*). L'étude réalisée en ATG a démontré que l'ajout de titane évite le frittage et stabilise la réversibilité de la réaction. Dix cycles ont été réalisés sans perte de réversibilité avec un taux de conversion global de 65%. Les conditions opératoires respectives de la décarbonatation et de la carbonatation sont de 750°C dans une atmosphère d'azote et de 750°C avec un mélange de gaz N₂-CO₂ contenant 20 % de CO₂.

En 2004, un nouveau réacteur solaire utilisant une technologie de four tournant a été développé (*Meier et al., 2004*). L'objectif de l'installation était de produire de l'oxyde de calcium à partir de calcaire. La puissance disponible est de 10 kW et les dimensions du réacteur sont les suivantes : 600 mm de longueur et 350 mm de diamètre. Les essais ont été réalisés avec des particules de 1 à 5 mm de diamètre et une conversion de 90 à 98% a été atteinte.

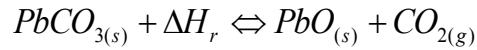
Le Tableau I-6 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple CaCO₃/CaO, CO₂ dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-6 : Avantages et inconvénients du couple CaCO₃/CaO, CO₂.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{CaCO}_{3(s)} + \Delta \text{Hr} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none">○ Pas de catalyseur○ Température (600-1000°C)○ Pas de produits secondaires○ Séparation des produits (Gaz/Solide)○ Disponibilité du produit○ Prix du produit○ Production de l'oxyde calcium déjà développée industriellement○ Retour d'expérience	<ul style="list-style-type: none">○ Réversibilité de la réaction○ Dopage du matériau avec Ti○ Frittage○ Stockage du CO₂○ Conductivité thermique faible

3.4.2.2. Carbonate de plomb

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $88 \text{ kJ.mol}^{-1}_{PbCO_3}$ et les températures opératoires sont respectivement comprises entre 300 et 500°C pour des pressions partielles en CO_2 comprises entre 0 et 0,1 MPa. Cette réaction a seulement été étudiée pour une application dans des pompes à chaleur (*Kato et al., 1998 ; Kato et al., 1999a ; Kato et al., 2001a*). Une étude en ATG a été réalisée pour valider l'équilibre chimique, déterminer la cinétique des réactions et réaliser une étude de cyclage (*Kato et al., 1998 ; Kato et al., 1999a*).

Sept cycles ont été réalisés avec une conversion d'environ 35% du produit lors de chaque cycle. Les conditions opératoires de la décarbonatation et de la carbonatation sont respectivement de 400°C et $P_{CO_2} < 101 \text{ Pa}$ et de 350°C et $P_{CO_2} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$.

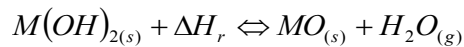
Le Tableau I-7 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $PbCO_3/PbO$, CO_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-7 : Avantages et inconvénients du couple $PbCO_3/PbO$, CO_2 .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$PbCO_{3(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pas de catalyseur ○ Température (300-500°C) ○ Pas de produit secondaire ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Réactivité du produit faible (35%) ○ Conductivité faible ○ Stockage du CO_2 ○ Pas de retour d'expérience en stockage ○ Toxicité du produit

3.4.3. Hydroxydes

Les réactions réversibles mettant en œuvre des hydroxydes sont de la forme suivante :



Ces composés sont abondants sur la Terre. Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures comprises entre 100 et 500°C. Deux hydroxydes ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique : l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de calcium. La Figure I-15 présente les courbes d'équilibre des différents hydroxydes qui pourraient être utilisés pour une application de stockage d'énergie thermique.

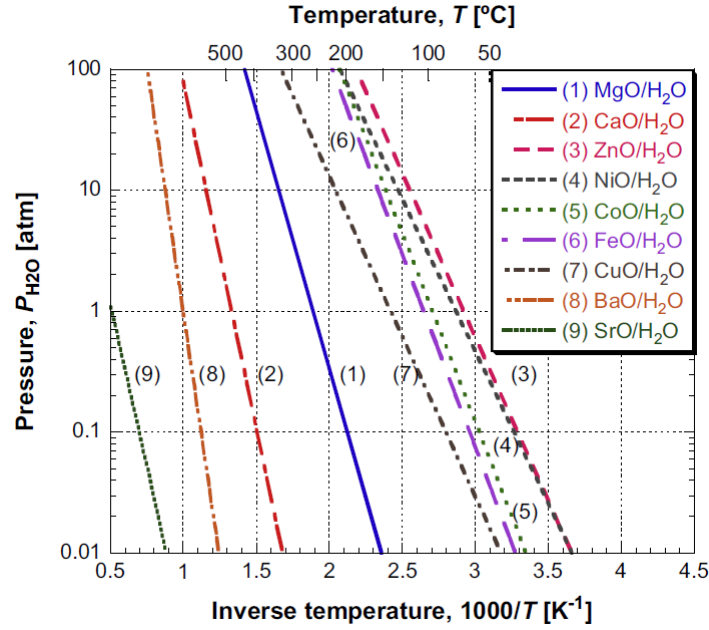
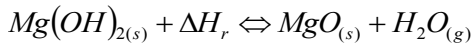


Figure I-15 : Données d'équilibre des réactions mettant en œuvre des hydroxydes (Kato et al., 2009).

3.4.3.1. Hydroxyde de magnésium

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $81 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 100 et 350°C pour des pressions partielles en H_2O comprises entre 0 et 1 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-15. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en eau et de la température du système.

En 1977, *Ervin* a proposé d'utiliser cette réaction dans un procédé de stockage d'énergie thermique. Il a réalisé une étude de cyclage et a mis en œuvre 500 cycles. La conversion du matériau débute à 95% puis chute continuellement jusqu'à 60% au 40^{ème} cycle. Cette valeur est ensuite restée stable jusqu'au 500^{ème} cycle.

La majorité des études qui suivirent ont été réalisées par un laboratoire Japonais de l'institut de Tokyo, le laboratoire des réacteurs nucléaires. Leurs recherches ont permis de développer des pompes à chaleur thermochimiques. Dans un premier temps, l'étude cinétique de la réaction d'hydratation a été réalisée en ATG avec des particules de 10 μm . Les conditions opératoires de température et de pression partielle en eau étaient respectivement de 350°C et 1,3 kPa pour la déshydratation et comprises entre 100 et 150°C et 12,3 et 47,4 kPa pour l'hydratation (Kato et al., 1996).

Une étude de cyclabilité réalisée en ATG a permis de déterminer l'influence des conditions opératoires de la réaction d'hydratation sur la réversibilité de la réaction (*Kato et al., 1999b*). La déshydratation a été réalisée dans les mêmes conditions pour chaque expérience : $T = 350^{\circ}\text{C}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ kPa}$. Les conditions opératoires recommandées lors de la réaction d'hydratation, sont une température comprise entre $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ pour des pressions partielles en H_2O comprises entre 47,4 et 57,8 kPa. La réversibilité de la réaction est ainsi restée constante avec une conversion moyenne de 50%.

Les Figures I-16 (a) et I-16 (b) représentent respectivement les schémas de la pompe à chaleur chimique et du réacteur qui ont été développés par *Kato et al., 2000* et *Kato et al., 2001b*. 1,8 kg d'hydroxyde de magnésium est disposé dans un réacteur en lit fixe suspendu à une balance. La variation de masse mesurée lors des réactions permet de déterminer le taux de conversion du produit. Le système est équipé d'un échangeur de chaleur permettant de récupérer la chaleur lors de l'hydratation (cf. Figure I-16 (b)). Lors de la réaction de déshydratation, la chaleur est fournie par une résistance électrique. Un évaporateur et une pompe à vide permettent de contrôler la pression partielle en eau dans le système. Les conditions opératoires de température et de pression partielle en H_2O sont de 430°C et 14,7 kPa pour la réaction de déshydratation et comprises entre $110\text{--}130^{\circ}\text{C}$, et, 31,2 et 70,1 kPa pour la réaction d'hydratation. Le système a permis de démontrer la faisabilité des réactions en lit fixe et la possibilité de restituer de l'énergie à 130°C .

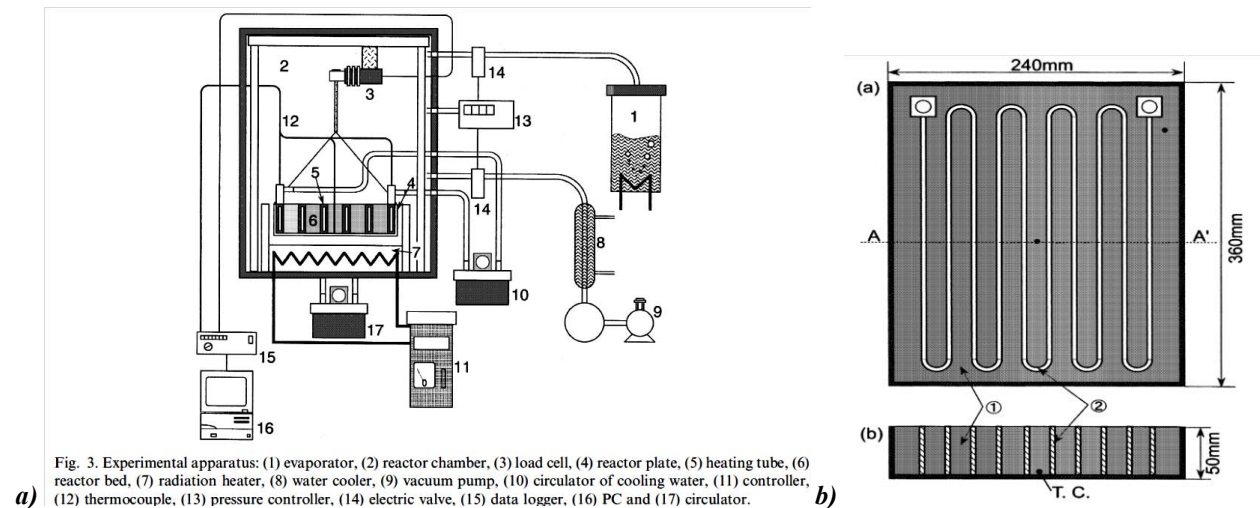


Figure I-16 : Pompe à chaleur chimique : a) schéma de principe ; b) design du réacteur en lit fixe (*Kato et al., 2000 ; Kato et al., 2001b*).

En 2005, *Kato et al.* ont développé une nouvelle pompe à chaleur pouvant fonctionner avec des pressions de vapeur d'eau comprises entre 30 et 203 kPa. L'intérêt de travailler avec des pressions plus importantes est d'augmenter les températures de restitution de la chaleur lors de la réaction d'hydratation. La technologie de réacteur utilisée est un lit fixe de 48 mm de diamètre et de 50 mm de haut. 52 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont insérés dans le réacteur. Lors de la réaction de déshydratation, l'énergie est apportée par une résistance chauffante. Lors de la réaction d'hydratation, l'énergie thermique n'est pas récupérée. L'influence des pressions partielles en eau a été étudiée lors de la réaction d'hydratation. Avec une

pression partielle en H₂O de 203 kPa dans le système, la température dans le réacteur atteint 200°C. Par la suite, les travaux de recherche ont porté sur la mise en forme et le dopage du matériau afin de diminuer son coût et de baisser sa température minimale de déshydratation (*Kato et al., 2007 ; Kato et al., 2009 ; Ishitobi et al., 2013a & b*). Pour diminuer le prix du Mg(OH)₂, les auteurs ont utilisé de l'hydroxyde de magnésium issu de l'eau de mer qu'ils ont purifié. Le produit ainsi préparé coûte 10 fois moins cher (*Kato et al., 2007*). Deux études ont ensuite porté sur le dopage de Mg(OH)₂ avec respectivement du Ni (Mg_{0,5}Ni_{0,5}(OH)₂) et du LiCl (10% mol). Le dopage du matériau permet de diminuer la température de décomposition de Mg(OH)₂ à des valeurs comprises entre 200 et 300 °C.

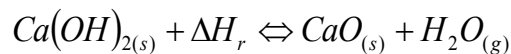
Le Tableau I-8 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple Mg(OH)₂/MgO, H₂O dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-8 : Avantages et inconvénients du couple Mg(OH)₂/MgO, H₂O.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{Mg(OH)}_{2(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pas de catalyseur ○ Température déshydratation (200-300°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Retour d'expérience CHP ~15 ans 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Température d'hydratation (200°C) ○ Réactivité du produit (50%) ○ Dopage du produit ○ Conductivité faible

3.4.3.2. Hydroxyde de calcium

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de réaction vaut 104 kJ.mol⁻¹_{Ca(OH)₂} et les températures opératoires sont comprises entre 350 et 550°C pour des pressions partielles en H₂O comprises entre 0 et 200 kPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-15. Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs pour différentes applications : les pompes à chaleur, le stockage de chaleur dans les centrales solaires à concentration, le préchauffage de moteurs ou encore la génération d'électricité sur la lune. Les travaux réalisés sur cette réaction sont classés en deux catégories : les pompes à chaleur et le stockage d'énergie thermique.

a) Les pompes à chaleur :

En 1985, *Matsuda et al.* ont étudié la cinétique des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et de l'hydratation de l'oxyde de calcium en thermogravimétrie. L'étude cinétique a été réalisée avec des particules de Ca(OH)₂ de 5 µm de diamètre et une masse de 10 mg de produit. Les gammes de température et de pression partielle en eau pour la réaction de déshydratation et d'hydratation sont répertoriées dans le Tableau I-9.

Chapitre I/ Étude bibliographique

Tableau I-9 : Gammes de températures et de pressions partielles en eau lors de l'étude cinétique de Mastuda et al., 1985.

Réaction	Températures (°C)	Pression partielle en eau (Pa)
Déshydratation	420 – 450 °C	1519 – 6078
Hydratation	83 – 338 °C	2026 – 15904

De la fin des années 1990 au début des années 2000, la majorité des études ont été réalisées par un laboratoire Japonais de l'institut de Tokyo : le Kyushu Institute of Technology, KIT (*Kanamori et al., 1996 ; Ogura et al., 1999 ; Fujimoto et al., 2002a et b ; Ogura et al., 2003 et 2004*). Ces travaux ont permis de développer et de simuler des pompes à chaleur chimiques utilisant le couple réactionnel $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les pompes à chaleur fonctionnent en système fermé. La Figure I-17 présente un schéma de principe de la pompe à chaleur développée par *Ogura et al., 2003* et un cycle de fonctionnement thermodynamique.

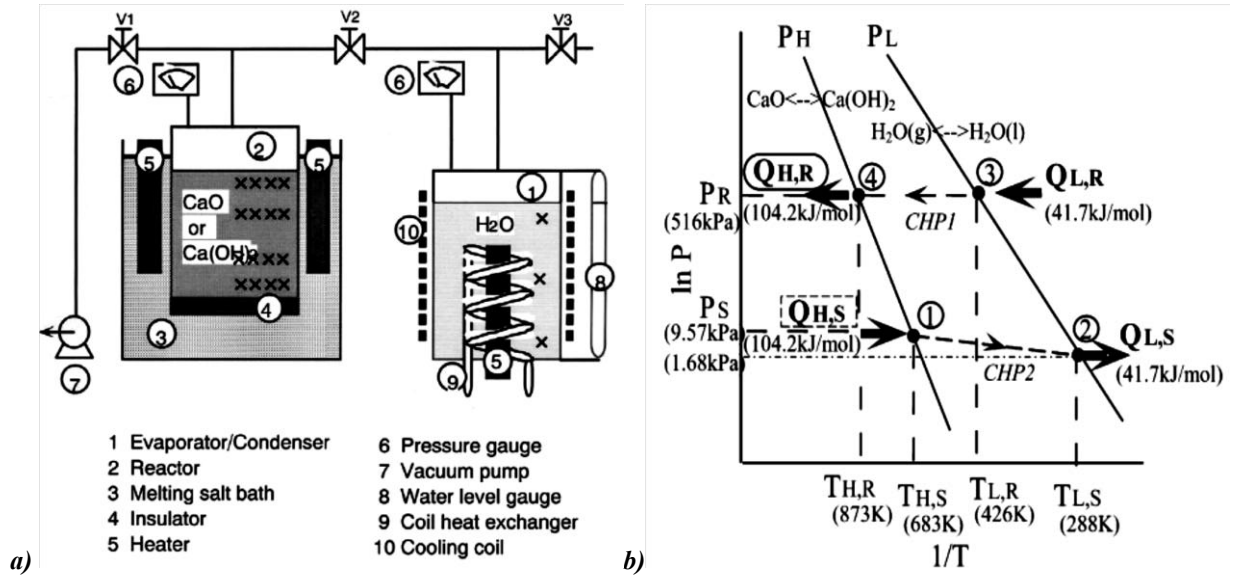


Figure I-17 : Pompe à chaleur : a) schéma de principe des pompes à chaleur développées par le KIT ; b) cycle de fonctionnement thermodynamique pour l'augmentation de température (Ogura et al., 2003).

La pompe à chaleur présentée sur la Figure I-17 (a) est composée de deux réservoirs cylindriques interconnectés par un tuyau. Le réservoir de gauche est le réacteur chimique. Le réacteur est un lit fixe de particules disposées sur un ou plusieurs plateaux. Lors de la déshydratation, la température peut être régulée soit par une résistance chauffante, soit par un échangeur de chaleur. Le réservoir de droite est un évaporateur/condenseur dans lequel l'eau est stockée.

La Figure I-17 (b) présente un exemple de cycle thermodynamique pour un fonctionnement de pompe à chaleur à augmentation de température. L'étape de charge se déroule en deux parties : au point 1, la réaction de déshydratation est réalisée à 410°C et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9,57 \text{ kPa}$ et l'énergie à apporter au réacteur est

$Q_{H,S}$. Au point 2, l'eau issue de la réaction est condensée et restitue l'énergie $Q_{L,S}$ à 15°C. Lors de l'étape de décharge, l'eau est évaporée à 153°C correspondant à une pression partielle en eau de 516 kPa (point 3). L'énergie alors consommée est $Q_{L,R}$. Au point 4, la réaction d'hydratation est mise en œuvre restituant l'énergie $Q_{H,R}$ à la température de 600°C. En considérant qu'il n'y a pas de pertes thermiques sur le système et que l'énergie de l'eau à 15°C n'est pas valorisable, le rendement de l'installation peut être défini par la relation (I-9) :

$$\eta = \frac{Q_{H,R}}{(Q_{H,S} + Q_{L,R} + C_{p_{eau}}(T_{L,R} - T_{L,S}) + C_{p_{CaO}}(T_{S,R} - T_{H,S}))} \quad (I-9)$$

Avec $C_{p_{CaO}} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $C_{p_{eau}} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le rendement énergétique théorique de la pompe à chaleur est de 63%.

b) Le stockage d'énergie thermique :

En 1977, *Ervin* a proposé d'utiliser cette réaction dans un procédé de stockage d'énergie thermique. Il a réalisé une étude de cyclage et a mis en œuvre 290 cycles avec une conversion moyenne de 95% du produit par cycle. En 1981, un réacteur en lit fixe a été développé par *Kanzawa et Arai*. Les auteurs ont proposé d'utiliser un réacteur équipé d'ailettes en cuivre pour augmenter le transfert de chaleur lors de la décomposition de l'hydroxyde de calcium. Ils ont réalisé un modèle dynamique de réacteur en lit fixe en 2D et ont ainsi déterminé, pour leurs conditions expérimentales, la distance optimale entre les ailettes de cuivre. En 1998, *Darkwa* a développé un système de stockage d'énergie thermique pour être utilisé lors du préchauffage des moteurs. Une étude expérimentale et une étude numérique ont alors été réalisées. La technologie utilisée est un réacteur à lit fixe contenant 28 g de CaO ($d_p = 99,6 \mu\text{m}$). *Darkwa* a montré que les transferts thermiques de l'installation limitent la réaction. En 2003, *Azpiazu et al.* ont réalisé une étude de cyclage dans un réacteur à lit fixe contenant 200 g de CaO (90%w ayant des diamètres $< 90 \mu\text{m}$) et des ailettes en cuivre (192 mm \times 20 mm \times 1,5 mm). Vingt cycles ont été réalisés. Leur atmosphère de travail contenait de l'air et donc une réaction secondaire est intervenue : la carbonatation de l'oxyde de calcium.

Les autres études concernent le développement de systèmes de stockage par voie thermochimique pour des applications dans des centrales solaires. En 1980, une étude de faisabilité du système de stockage pour une application dans une centrale solaire à concentration de 1 MWh a été réalisée par *Wereko-Brobby*. L'étude de faisabilité a montré que le rendement du système de stockage était de 45% pour des températures de stockage de réactif de 25°C. *Wereko-Brobby, 1980* a proposé d'utiliser un réacteur en lit fluidisé pour mettre en œuvre les réactions. En 1992, *Brown et al.* ont réalisé une étude technico-économique sur le développement d'un procédé de stockage par voie thermochimique. Les résultats obtenus montrent la faisabilité du procédé dans les centrales solaires avec un prix initial de l'installation de 45 \$.kWh_{th}⁻¹.

Chapitre I/ Étude bibliographique

En 1994, *Fujii et al.* ont réalisé une étude cinétique sur des particules d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de calcium conditionnées sous forme de « pellets » ($d = 19,5 \text{ mm}$ et $h = 60 \text{ mm}$) et de sphère ($d = 17 \text{ mm}$). L'étude a été réalisée avec des produits purs (sphère et pellet) et des produits dopés (pellet) avec du cuivre, du zinc et de l'aluminium. Le dopage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec de l'aluminium a permis d'obtenir une vitesse de réaction plus rapide qu'avec les autres éléments dopants. Une concentration optimale d'aluminium de 15% en masse a été déterminée. La Figure I-18 présente des photographies de l'apparence des pellets et des sphères stockés à l'air libre, avant et après déshydratation, et, un jour après déshydratation. On remarque que toutes les formes de conditionnement éclatent après un jour de stockage à l'air libre.

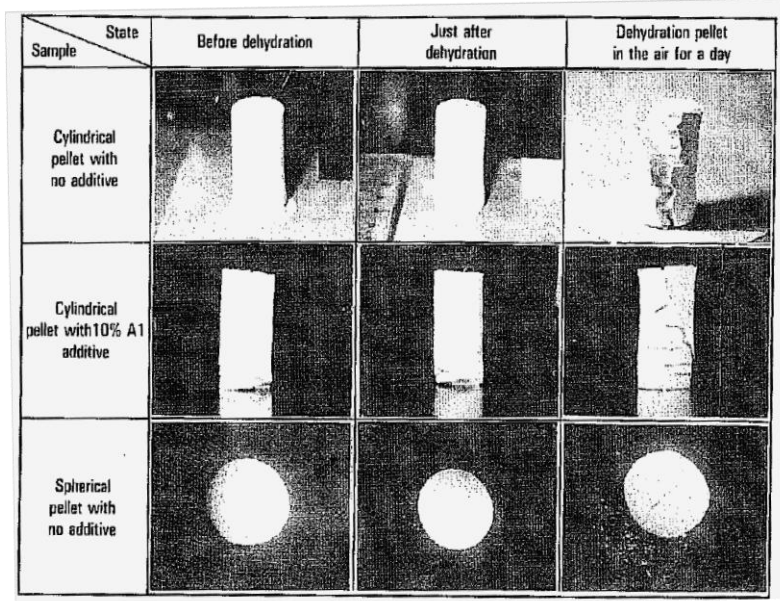


Figure I-18 : Apparence des pellets et des sphères avant, après déshydratation et un jour après déshydratation stockés à l'air libre (*Fujii et al.*, 1994).

Entre 2010 et 2013, les études concernant cette réaction ont été réalisées par le DLR à l'Institut des Techniques Thermodynamiques de Stuttgart. Dans un premier temps, une étude de faisabilité du procédé de stockage dans une centrale solaire thermodynamique a été réalisée (*Schaube et al.*, 2010 & 2011). Les auteurs ont utilisé une technologie de réacteur en lit fixe et l'ont modélisé avec un modèle 1D dynamique. Ils conclurent que le transfert de chaleur entre les particules et la paroi n'est pas une solution viable à cause de la faible conductivité thermique du matériau ($\sim 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Pour améliorer le transfert thermique, ils préconisent d'utiliser le gaz circulant dans le réacteur comme un caloporteur. Néanmoins, cette solution est synonyme de pertes de charge importantes dans le réacteur. En 2012, leurs travaux ont ensuite porté sur la caractérisation physico-chimique des produits (*Schaube et al.*, 2012a). Les auteurs ont déterminé le diamètre des particules, la chaleur spécifique, l'enthalpie de la réaction et les cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation en ATG. De plus, une étude de cyclage a été mise en œuvre en ATG et 100 cycles ont été réalisés sans perte de réversibilité. Les conditions de l'étude de cyclage sont les suivantes : déshydratation à 448°C en N_2 et hydratation à 452°C , et $95,6 \text{ kPa}_{\text{H}_2\text{O}}$. Ensuite, une étude

expérimentale et une étude numérique ont été réalisées sur une technologie de réacteur en lit fixe (*Schaube et al., 2012b & 2013*). La Figure I-19 présente le réacteur utilisé. Celui-ci fonctionne en boucle ouverte et ses dimensions sont de 54,4 mm de diamètre et 158 mm de haut. Lors de l'étape de charge, l'énergie est fournie par une résistance chauffante et lors de l'étape de décharge, l'énergie est récupérée par le gaz circulant dans le réacteur. Vingt-cinq cycles ont été réalisés avec 60 g de produit ($d_p = 5 \mu m$) sans perte de réversibilité. Un modèle numérique dynamique en 2D a été développé sur COMSOL. Les résultats numériques et expérimentaux ont été comparés et montrent une bonne concordance.

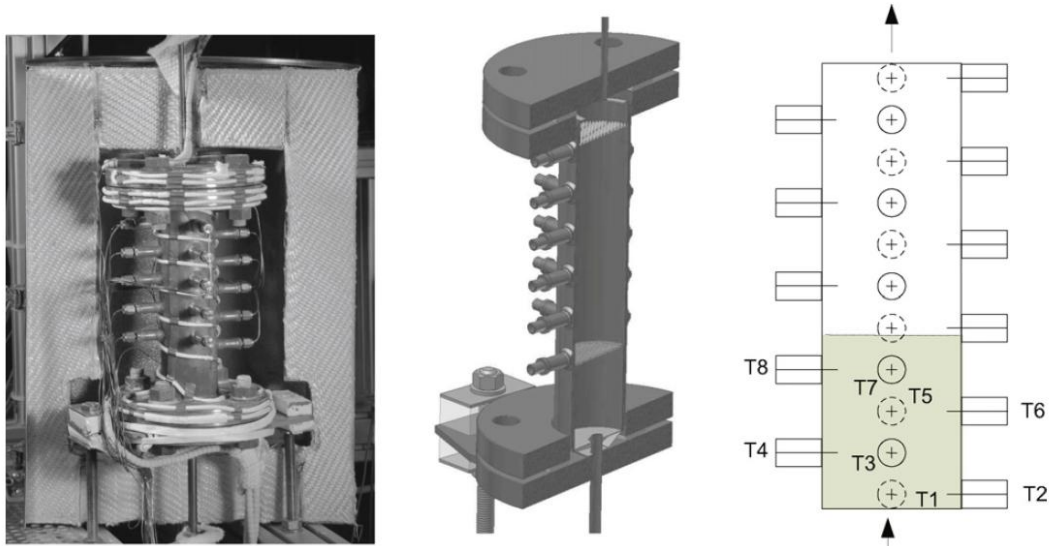


Figure I-19 : Réacteur en lit fixe développé par le DLR (*Schaube et al., 2012a*).

La Figure I-20 présente le nouveau prototype de réacteur/échangeur développé par le DLR (*Linder et al., 2012*). Ce réacteur à lit fixe contient 20 à 25 kg de Ca(OH)_2 ($d_p = 5 \mu m$) et peut fournir une puissance de 10 kW. L'échangeur utilisé est un échangeur à plaques dans lequel circule de l'air ($150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et 1000°C). À ce jour, les résultats obtenus avec ce prototype n'ont pas été publiés.



Figure I-20 : Réacteur/échangeur de 10kW développé par le DLR (*Linder et al., 2012*).

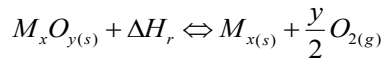
Le Tableau I-10 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$, H_2O dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-10 : Avantages et inconvénients du couple $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$, H_2O .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{Ca(OH)}_{2(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pas de catalyseur ○ Température (400-550°C) ○ Pas de produit secondaire ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Disponibilité du produit ○ Coût du produit ○ Pression de fonctionnement ○ Non toxique ○ Retour d'expérience ~15 ans 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Diamètre des particules (5 µm-100 µm) ○ Agglomération et frittage ○ Faible conductivité thermique

3.4.4. Réactions d'oxydo-réduction

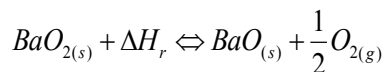
Les réactions réversibles mettant en œuvre des réactions d'oxydo-réduction sont de la forme suivante :



Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures comprises entre 500 et 1100°C. Peu d'études ont été réalisées sur ces matériaux. Un premier couple a éveillé l'attention des chercheurs en 1978, le BaO_2/BaO . Après 30 ans sans recherches, le DLR s'est de nouveau intéressé à ce type de produit pour une application de stockage dans les centrales à tour (*Wong et al., 2010*).

3.4.4.1. Oxydo-réduction de l'oxyde de baryum

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $77 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{BaO}_2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 400 et 1027°C pour des pressions partielles en O_2 comprises entre 0 et 1 MPa. Les premières études ont été réalisées en ATG et ont montré le potentiel de la réaction pour une application de stockage d'énergie thermique. Cependant, des difficultés à atteindre une conversion totale du produit ont été observées par *Bowrey et Jutsen, 1978*. Une croûte se forme sur le matériau limitant les transferts de masse. Par la suite, une étude de cyclage réalisée en ATG (réduction à 850°C en N_2 - Oxydation à 550°C en air) a montré que le produit perdait en réversibilité au cours des cycles avec une conversion du produit qui passait de ~100% au 1^{er} cycle à 40% au 20^{ème} cycle (*Fahim et Ford, 1983*).

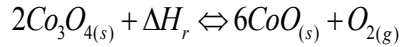
Le Tableau I-11 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple BaO_2/BaO , O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-11 : Avantages et inconvénients du couple BaO_2/BaO , O_2 .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$BaO_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow BaO_{(s)} + O_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pas de catalyseur ○ Température (400-1000°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Pression de fonctionnement (0-1 MPa) ○ O_2 est réactif 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Réaction incomplète ○ Perte de réversibilité ○ Pas de retour sur expérience ○ En présence d'eau, possibilité de former $Ba(OH)_2$ (Toxique)

3.4.4.2. Autres réactions d'oxydo-réduction

Récemment, le DLR a étudié le potentiel de huit couples réactionnels pour une application de stockage d'énergie thermique dans des centrales à tour (*Wong et al., 2010*). Afin d'évaluer le potentiel des différents couples, une analyse thermodynamique, une étude de faisabilité et une étude ATG ont été réalisées. Les couples étudiés sont : Co_3O_4/CoO , BaO_2/BaO , MnO_2/Mn_2O_3 , CuO/Cu_2O , Fe_2O_3/FeO , Mn_3O_4/MnO et V_2O_5/VO_2 . À la suite de cette étude, la réaction qui a été définie comme étant la plus prometteuse est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $205 \text{ kJ.mol}^{-1}_{Co_3O_4}$ et les températures opératoires sont comprises entre 700 et 900°C pour des pressions partielles en O_2 comprises entre 0 et 0,1 MPa. La réaction a été mise en œuvre dans une ATG et dans un lit fixe (*U.S. Department of Energy, 2011*). Les conditions opératoires des réactions de réduction et d'oxydation sont respectivement de 850°C dans de l'azote et de 500 à 700°C dans de l'air. Cinq cents cycles ont été réalisés. L'étude morphologique du matériel cyclé a montré que les particules grossissent au fur et à mesure des cycles. En 2011, une étude de faisabilité du procédé de stockage a été mise en œuvre par *Buckingham et al.*. Pour réaliser leur étude, les auteurs ont utilisé le modèle 1D dynamique de réacteur à lit fixe développé par *Schaube et al., 2011*. À l'issue de celle-ci, ils concluent que la technologie de réacteur à lit fixe n'était pas viable pour une utilisation en centrale à concentration à cause des fortes pertes de charge engendrées par le gaz vecteur à l'intérieur du réacteur. Ils préconisent alors d'utiliser des technologies mobiles, comme par exemple, les fours tournants.

En 2012, *Neises et al.* ont utilisé une technologie de four tournant pour mettre en œuvre la réaction (Figure I-21). Le four est chauffé par concentration d'irradiation solaire provenant d'un four solaire (22 kW). Les irradiations entrent dans le réacteur par une ouverture de 80 mm. Le solide repose dans une cavité de 0,5 m de long et 0,1 m de diamètre. Les matériaux de la paroi du réacteur sont en SiC. La forte conductivité du matériau permet d'obtenir un bon transfert thermique dans les parois et donc, limite les gradients thermiques dans le réacteur. La vitesse de rotation du four est variable et peut atteindre jusqu'à 6 rpm. Une étude de cyclabilité a été réalisée avec trois échantillons, du Co_3O_4 pur, et deux mélanges de Co_3O_4 dopés avec de l'oxyde d'alumine (5 % Al_2O_3). Trente cycles ont été réalisés avec un des mélanges dopés (réduction entre 800-900°C en air - Oxydation à 700°C en air). Les taux de conversion atteints sont

compris entre 50 et 125 % (une partie du solide est emporté par le gaz lors des cycles, et la masse de réactif présente dans le réacteur n'est donc pas parfaitement connue). L'expérimentation a montré la faisabilité du procédé et une densité énergétique dans le réacteur de $95 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ a été obtenue.

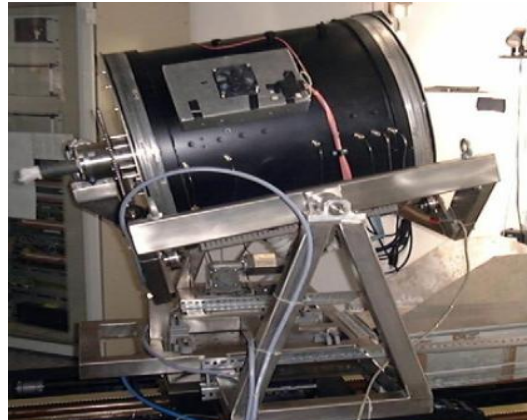


Figure I-21 : Photographie du four tournant solaire (Neises et al., 2012).

Le Tableau I-12 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-12 : Avantages et inconvénients du couple $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, O_2 .

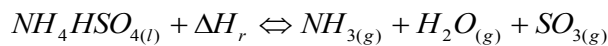
Réaction	Avantages	Inconvénients
$2\text{Co}_3\text{O}_{4(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons 6\text{CoO}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pas de catalyseur ○ Température (700-1000°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Réversibilité (500 cycles) ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Pression de fonctionnement ○ O_2 est un réactif 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Retour d'expérience < 3 ans

3.4.5. Systèmes ammoniacs

Deux réactions utilisant des « systèmes ammoniacs » ont été étudiées. En 1976, *Wentworth et Chen* ont proposé d'utiliser la décomposition de $\text{NH}_4\text{HSO}_4(l)$, mais peu d'études ont été réalisées sur ce système. Depuis maintenant 40 ans, l'Australian National University (ANU) étudie, quant à elle, la décomposition et la synthèse de l'ammoniac pour du stockage d'énergie thermique.

3.4.5.1. Hydrogenosulfate d'ammonium

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $336 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{NH}_4\text{SO}_4}$ et les températures opératoires sont respectivement comprises entre 400 et 600°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 3 MPa. Lors de

Chapitre I/ Étude bibliographique

l'étape de charge, le $\text{NH}_4\text{SO}_{4(l)}$ est décomposé à 500°C en $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{SO}_{3(g)}$. Durant l'étape de stockage, les produits sont condensés et stockés. L'ammoniac et l'eau peuvent être stockés dans le même réservoir, tandis que le SO_3 est stocké seul. Lors de la décharge, les produits sont mis en contact dans un réacteur qui restitue la chaleur à 420°C . En 1976, *Prengle et Sun* ont défini un schéma de procédé et une première estimation du rendement énergétique de 62% a été calculée. La densité énergétique théorique pouvant être atteinte avec cette réaction est d'environ $860 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{NH}_4\text{SO}_{4(l)}}$.

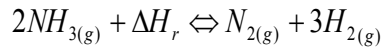
Le Tableau I-13 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{NH}_3$, H_2O , SO_3 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-13 : Avantages et inconvénients du couple $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{NH}_3$, H_2O , SO_3 .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{NH}_4\text{HSO}_{4(l)} + \Delta H_r \Leftrightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{SO}_{3(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Densité énergétique (860 kWh.m^{-3}) ○ Pas de catalyseur ○ Températures ($400 - 600^\circ\text{C}$) ○ Pression ($1 - 2 \text{ MPa}$) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Produit corrosif ○ Produit toxique ○ Pas de retour d'expérience

3.4.5.2. Dissociation et synthèse de l'ammoniac

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $66,9 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{NH}_3}$ et les températures opératoires sont comprises entre 400 et 700°C pour des pressions dans le système comprises entre $10,13$ et $30,39 \text{ MPa}$. Les courbes d'équilibre sont présentées sur la Figure I-22.

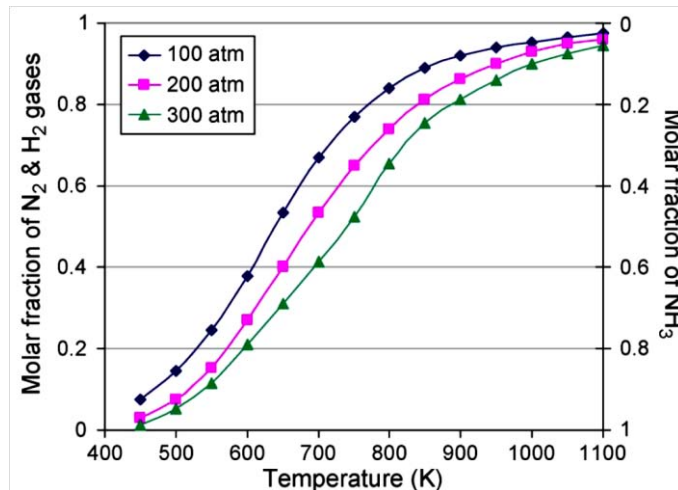


Figure I-22 : Courbes d'équilibre de la réaction réversible $\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$ pour trois pressions de fonctionnements, $10,13$, $20,26$ et $30,39 \text{ MPa}$ (*Dunn et al., 2011*).

Le premier concept de stockage d'énergie thermique utilisant la réaction réversible $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2$ a été proposé par *Carden, 1977* de l'Australian National University (ANU). La Figure I-23 présente le schéma de fonctionnement du procédé de stockage.

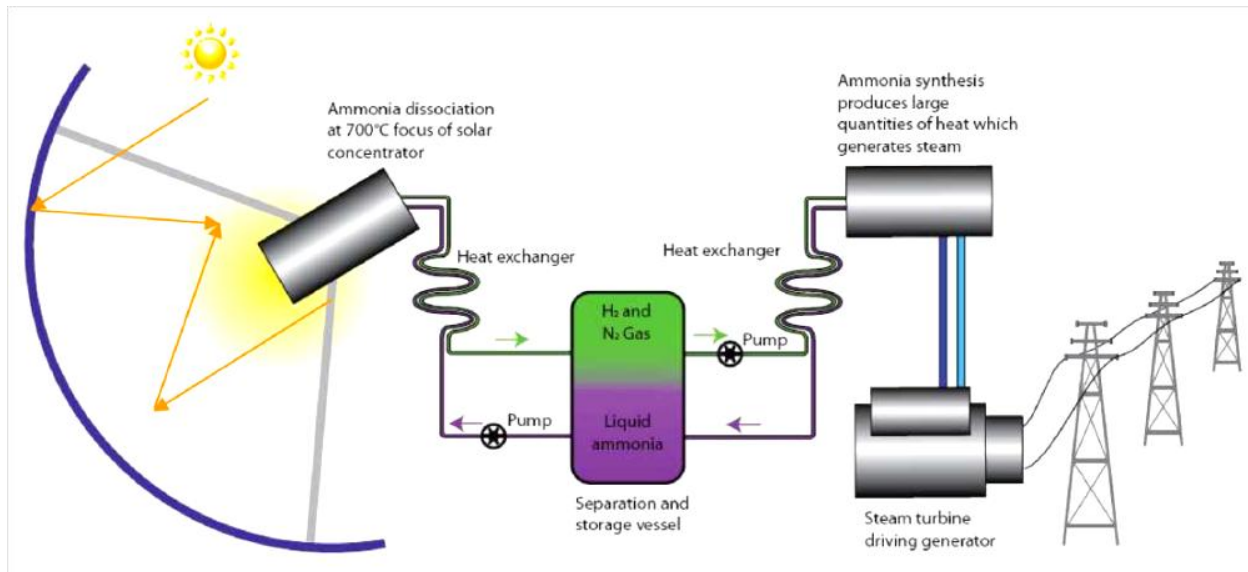


Figure I-23 : Schéma de principe du procédé de stockage d'énergie thermique développé par l'ANU (*Dunn et al., 2011*).

Lors de l'étape de charge, l'ammoniac est pompé du réservoir de stockage vers le réacteur de dissociation catalytique directement couplé à un concentrateur solaire qui lui fournit la puissance nécessaire pour mettre en œuvre la réaction endothermique. Le courant de sortie du réacteur est composé d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène. Les produits sont stockés dans le même réservoir. À température ambiante, l'ammoniac se liquéfie, permettant ainsi sa séparation des autres gaz. Lors de l'étape de décharge, l'hydrogène et l'azote sont pompés et envoyés vers le réacteur catalytique de synthèse de l'ammoniac où la réaction exothermique a lieu. Le courant sortant du réacteur est composé d'ammoniac et est renvoyé au réservoir de stockage. Des échangeurs sont disposés en entrée et en sortie des réacteurs pour la récupération de chaleur entre les courants. En 1979, *Williams et Carden* ont déterminé le rendement énergétique théorique du procédé à 90 % si la conversion de l'ammoniac dans le réacteur de dissociation est supérieure à 60%. Les limitations thermodynamiques de la réaction ont ensuite été étudiées par *Lovegrove, 1993a & b* grâce à un modèle de réacteur 2 D « pseudo homogène ». En 1999, un premier réacteur de dissociation de l'ammoniac de $1 \text{ kW}_{\text{chem}}$ chauffé par une résistance électrique a été mis au point (*Kreetz et Lovegrove, 1999*). Ce réacteur a permis de valider un modèle numérique prédisant les températures dans le catalyseur, à la paroi et dans le gaz, les taux de conversion et les débits de produits. En 1999, le premier réacteur de dissociation solaire a été mis en œuvre par *Lovegrove et al., 1999a*. À l'issue de cette étude expérimentale, une étude de faisabilité du procédé de stockage dans une centrale solaire de 10 MWe a été réalisée. Le prix de l'électricité produite par une centrale équipée d'un tel système serait de AUS \$ 0,15 /kWh (*Luzzi et al., 1999*). En 2004, un réacteur de dissociation de

l'ammoniac de 15 kW a été installé sur une parabole de 20 m². La Figure I-24 présente le schéma du réacteur et une photographie lors du fonctionnement sur la parabole de 20 m².

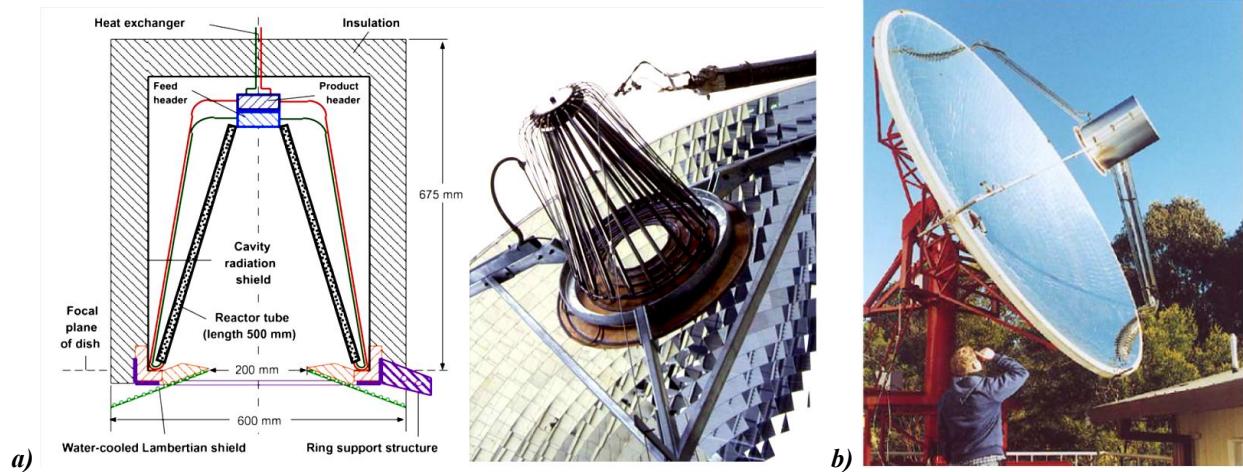


Figure I-24 : Réacteur solaire de dissociation de l'ammoniac: a) schéma du réacteur solaire de dissociation de l'ammoniac (15 kW) ; b) photographies du réacteur installé sur la parabole de 20 m² (Lovegrove et al., 2004).

Le réacteur de synthèse de l'ammoniac est présenté sur la Figure I-25. Sa puissance de restitution du réacteur est de 10 kW.

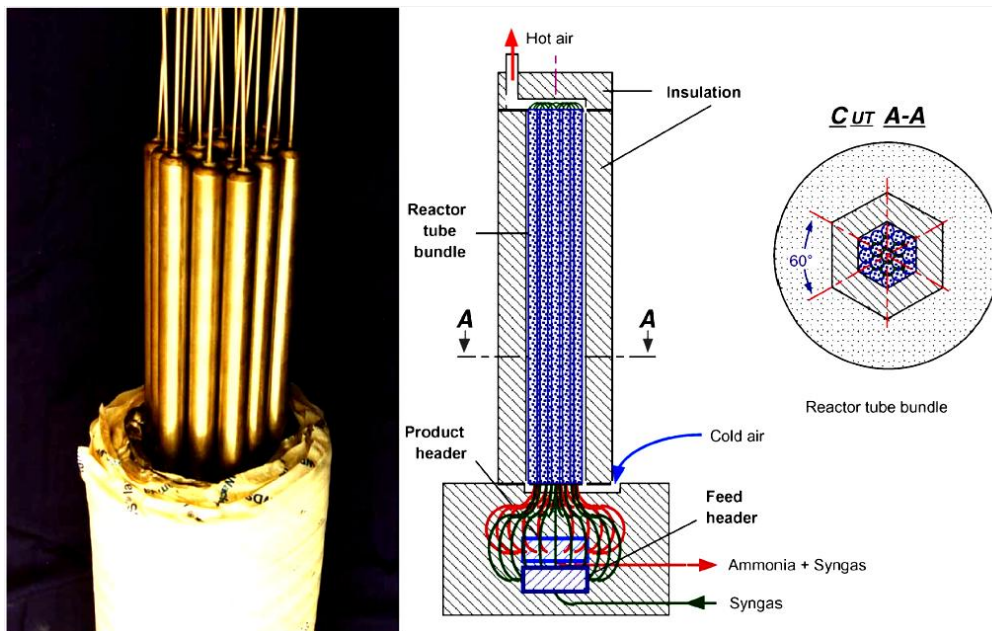


Figure I-25 : Schéma du réacteur de synthèse de l'ammoniac de 10 kW (Lovegrove et al., 2004).

En 2009, une nouvelle parabole solaire de 489 m² a été construite par l'ANU (Lovegrove et al., 2011). La géométrie du réacteur récepteur a été optimisée pour améliorer la réaction de dissociation (Dunn et al., 2010). La Figure I-26 présente une photographie de la parabole de 489 m².

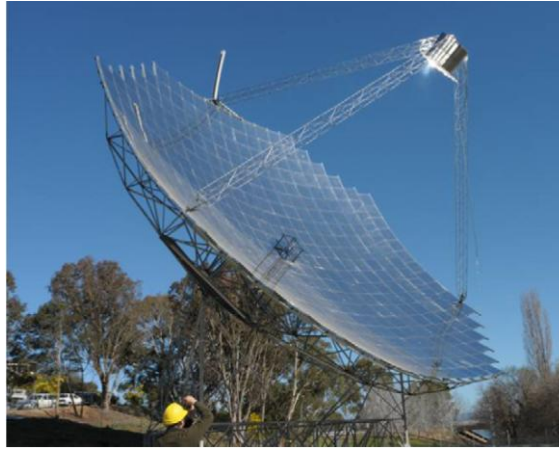


Figure I-26 : Parabole solaire de 489 m² développée par l'ANU (Lovegrove *et al.*, 2011).

L'Australian National University est aujourd'hui le laboratoire le plus avancé sur le stockage d'énergie thermique par voie thermochimique. En 2002, l'ANU a été le premier laboratoire à stocker et à restituer de l'énergie en continu pendant 24 h grâce à leur installation en circuit fermé comprenant un réacteur solaire de dissociation de 15 kW_{sol} et un réacteur de synthèse de 10 kW_{chem} (Dunn *et al.*, 2011).

Le Tableau I-14 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple NH₃/H₂, N₂ dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-14 : Avantages et inconvénients du couple NH₃/H₂, N₂.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$2\text{NH}_{3(g)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Synthèse de l'ammoniac connue depuis plus de 100 ans grâce au procédé industriel Haber-Boch ○ Température (400 – 600°C) ○ Pas de réactions secondaires ○ L'ammoniac est liquide à température ambiante ○ Retour d'expérience de ~40 ans par l'ANU 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Stockage de N₂ ○ Stockage de H₂ ○ Utilisation de catalyseur (Fe/Co) ○ Pressions opératoires (~10-30 MPa) ○ Réaction incomplète lors de la dissociation si la température n'est pas assez importante

3.4.6. Systèmes organiques

Plusieurs réactions organiques ont été étudiées pour mettre en œuvre un système de stockage par voie thermochimique. Le désavantage majeur de ce type de réaction est qu'il existe des réactions secondaires faisant chuter la réversibilité du système. De plus, les produits utilisés sont souvent toxiques. Les réactions qui sont présentées ici sont : le reformage du méthane et les réactions de déshydrogénation/hydrogénation. La réaction utilisant le couple acétone/2-propanol/hydrogène, a fait l'objet de plusieurs études numériques et/ou expérimentales (Meng *et al.*, 1997), mais étant donné les niveaux de températures de la réaction (200-250 °C), elle n'est pas présentée dans cet état de l'art.

3.4.6.1. Reformage du méthane

Le reformage du méthane par de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone est industriellement connu pour la production de l'hydrogène. Cette réaction a été étudiée pour développer des systèmes de transport de la chaleur.

a) Reformage du méthane avec de la vapeur d'eau

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Les températures opératoires sont comprises entre 600 et 950°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 4 MPa. Plusieurs réactions concurrentes apparaissent, mais elles ne sont pas répertoriées ici, elles sont répertoriées dans l'article de *Kugeler et al., 1975*. En 1975, *Kugeler et al.* ont proposé d'utiliser cette réaction pour le transport de l'énergie thermique issue des centrales nucléaires. Les auteurs ont réalisé une étude de faisabilité, proposé des schémas de procédé et obtenu des rendements énergétiques compris entre 60 et 73%. Un pilote de reformage, EVA I, a été construit pour étudier et comprendre les phénomènes de la réaction endothermique (*Fedders et al., 1975*).

En 1979, l'institut für Reaktorbauelemente en Allemagne a développé un pilote de méthanation, ADAM I qui a été couplé à EVA I. La Figure I-27 présente le schéma de la boucle EVA I/ADAM I. Cette boucle de 300 kW a démontré la faisabilité du transport de chaleur grâce aux réactions réversibles (*Fedders et Höhle, 1981*). La chaleur utilisée pour la réaction endothermique est fournie par un courant d'hélium à 950°C qui se refroidit jusqu'à 600°C. La température de l'énergie délivrée lors de la réaction exothermique est de 600°C. Le reformage se fait dans un réacteur, tandis que la méthanation se fait dans trois réacteurs en série avec une récupération de chaleur après chaque réacteur. Par la suite, un autre prototype EVA II/ADAM II de 6 MW a été construit.

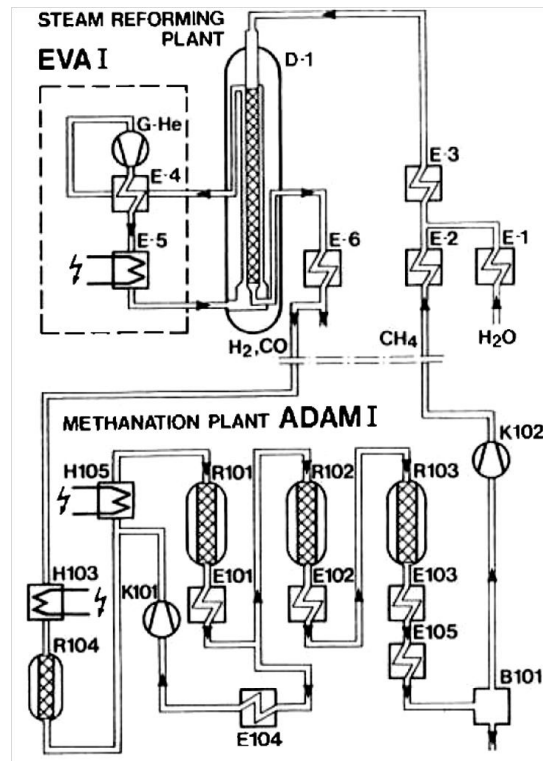


Figure I-27 : Schéma de la boucle EVA I/ADAM I (Fedders et Hühlein, 1981).

b) Reformage du méthane sec, avec du CO₂

La réaction mise en jeu est la suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{CH}_4}$. La réaction concurrente est :



L'enthalpie de la réaction concurrente vaut $41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{CO}}$. Les températures opératoires de la réaction de reformage sont comprises entre 650 et 950°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 7 MPa. Le reformage du méthane avec du CO₂ présente un avantage par rapport au reformage avec de la vapeur, il n'y a pas d'énergie à fournir pour vaporiser l'eau (Ma et al., 2009).

En 1995, Edwards et Maitra ont proposé d'utiliser le reformage du méthane avec du CO₂ dans un système d'énergie thermique. En 1996, Edwards et al. ont réalisé une étude technico-économique afin d'évaluer les rendements énergétiques de deux configurations de procédé pour une production de 100 MW_e. La première configuration étudiée est une boucle fermée. Lors de la méthanation, l'énergie thermique est transmise à de l'eau pressurisée et est utilisée dans un cycle de Rankine. La seconde configuration est une boucle ouverte. Après le reformage, l'hydrogène produit par la réaction est utilisé en tant que carburant. Ces configurations ont des rendements énergétiques respectifs de 33,6% et 44,6%. Par la suite, plusieurs

études ont mené au développement de réacteurs solaires pour la réaction de reformage. En 1998, le DLR a développé un réacteur solaire de 300 kW permettant de mettre en œuvre la réaction de reformage. Ce réacteur a été installé dans une boucle fermée, à Rehovot en Israël (*Wörner et Tamme, 1998*). Des taux de conversion de 88% du méthane et des températures maximales de 850°C ont été atteints dans le réacteur. Néanmoins des problèmes de désactivation du catalyseur sont apparus à cause du dépôts de CO.

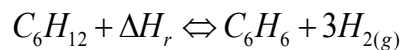
Le Tableau I-15 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du reformage du méthane dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-15 : Avantages et inconvénients du reformage du méthane.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \Delta H_r \rightleftharpoons 3\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Procédé industriel ○ Température (400 – 900 C) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Stockage de H_2 ○ Réactions secondaires ○ Utilisation de catalyseur
$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \Delta H_r \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(g)} + 2\text{CO}_{(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Produits gazeux ○ Retour d'expérience EVA/ADAM 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pression de fonctionnement ○ Réversibilité

3.4.6.2. Déshydrogénation du cyclohexane et hydrogénation du benzène

La réaction est de la forme suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $206 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ et les températures opératoires sont comprises entre 300 et 450°C pour des pressions dans le système comprises entre 0,1 et 7 MPa. Ces réactions sont connues dans l'industrie. Lors de l'étape de charge, le cyclohexane est chauffé jusqu'à 300 °C à 0,1 MPa. À l'issue de la réaction endothermique, le benzène peut être stocké sous forme liquide et l'hydrogène doit être comprimé. L'étape de décharge se fait à des températures de 340 °C et 7 MPa. Les deux réactions sont catalysées (*Garg et al., 1985*). Deux études numériques ont été réalisées pour optimiser le coefficient de performance d'une pompe à chaleur utilisant cette réaction (*Cacciola et al., 1987 ; Aristov et al., 1993*). Par la suite aucune étude expérimentale n'a été mise en œuvre.

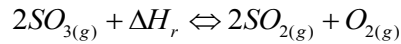
Le Tableau I-16 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6$, H_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-16 : Avantages et inconvénients du couple $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6$, H_2 .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$\text{C}_6\text{H}_{12(g)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{6(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Température (300-400 °C) ○ Produits gazeux ○ Retour d'expérience industriel 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Stockage de H_2 ○ Produits toxiques ○ Réactions secondaires ○ Utilisation de catalyseur ○ Réversibilité

3.4.6.3. Dissociation du trioxyde de soufre

La réaction est de la forme suivante :



L'enthalpie de la réaction vaut $98 \text{ kJ.mol}^{-1}_{SO_{3(g)}}$ et les températures opératoires sont comprises entre 500 et 1100°C pour des pressions dans le système comprises entre 0,1 et 0,5 MPa. Lors de l'étape de charge, le SO_3 liquide est chauffé jusqu'à sa température de vaporisation. L'énergie de changement de phase est de $43 \text{ kJ.mol}^{-1}_{SO_{3(l)}}$. La réaction endothermique produit deux composés gazeux et est mise en œuvre à des températures comprises entre 800 et 1100 °C. Pour réaliser cette réaction, le catalyseur utilisé est le V_2O_5 (Garg et al., 1985 ; Chubb, 1975). Lors de l'étape de décharge, l'oxygène est mélangé au dioxyde de soufre pour régénérer le SO_3 et la chaleur à des températures comprises entre 500 et 700 °C. En 1975, Chubb a réalisé une étude de faisabilité d'une centrale solaire thermodynamique utilisant le couple SO_3/SO_2 , O_2 pour produire 100 MW_e en continu avec une capacité de stockage de 72 h. Le rendement énergétique du système obtenu est égal à 58%.

Le Tableau I-17 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple SO_3/SO_2 , O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-17 : Avantages et inconvénients du couple SO_3/SO_2 , O_2 .

Réaction	Avantages	Inconvénients
$2SO_{3(g)} + \Delta H_r \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> ○ Température (500-1100 °C) ○ L'oxygène est un réactif 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Stockage de H_2 ○ Produits corrosifs ○ Produits toxiques ○ Utilisation de catalyseur

3.5. Synthèse de l'état de l'art

Cet état de l'art a permis de recenser les études numériques, expérimentales et technologiques mises en œuvre pour développer des procédés de stockage par voie thermochimique. Le Tableau I-18 récapitule les données les plus importantes issues de l'état de l'art : la réaction, l'enthalpie de la réaction, les conditions opératoires, la densité énergétique, les travaux effectués et les technologies utilisées. Les Figures I-28 (a) et I-28 (b) représentent respectivement les densités énergétiques volumique et massique des couples étudiés en fonction de la température d'équilibre définie au paragraphe 3.3.2.. Elles permettent de déterminer rapidement les réactions les plus adéquates pour un niveau de température donné, tout en donnant une indication sur la densité énergétique pouvant être atteinte.

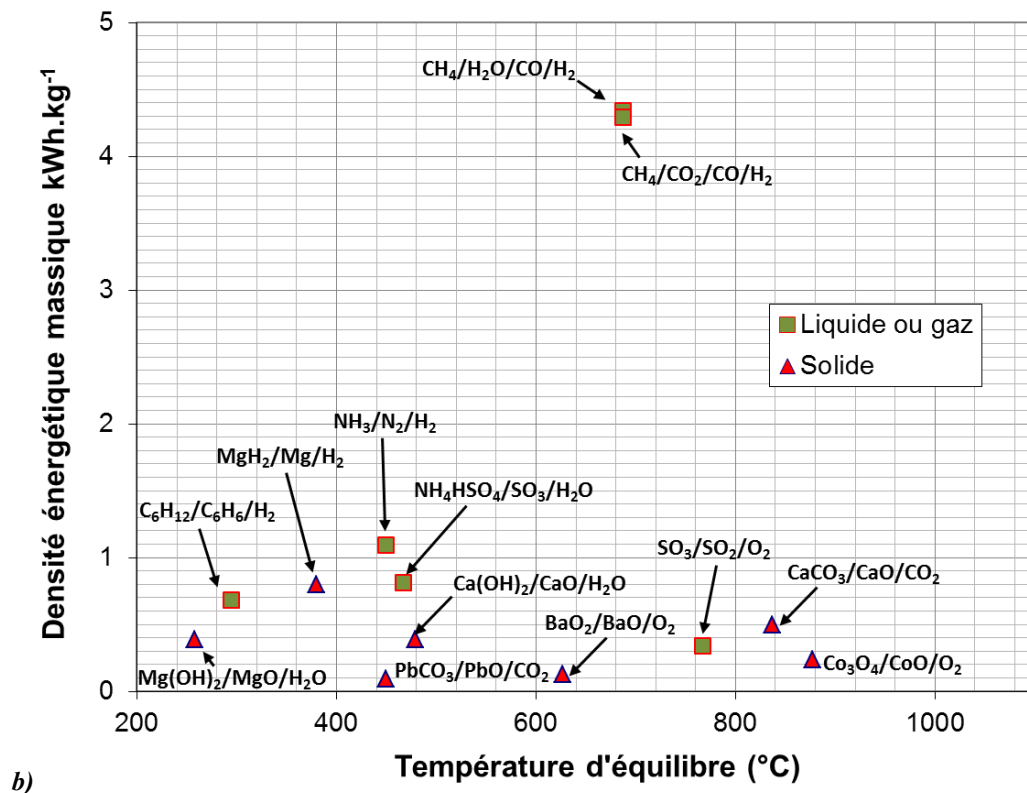
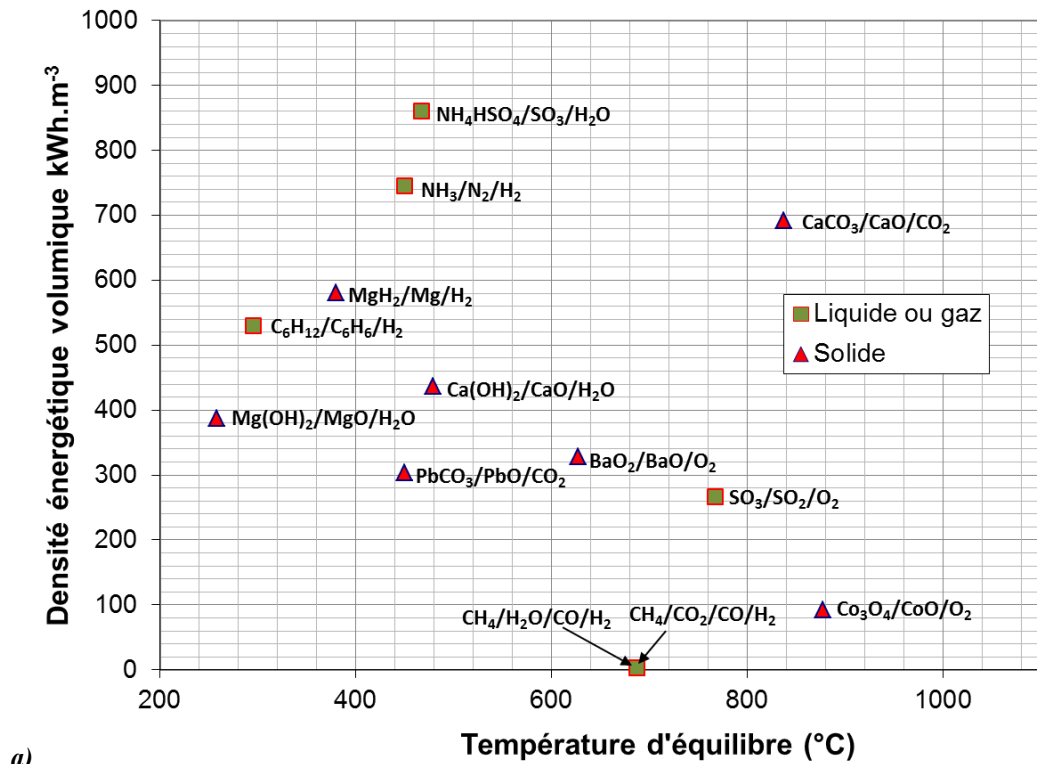


Figure I-28 : Densité énergétique en fonction de la température d'équilibre des réactions réversibles étudiées pour une application de stockage d'énergie thermique : a) densité énergétique volumique ; b) densité énergétique massique.

Tableau I-18 : Synthèse des données de la littérature sur le stockage d'énergie thermique haute température par réaction réversible.

REACTION	CONDITIONS OPERATOIRES DE CYCLAGE TESTEES	DENSITE ENERGETIQUE	TYPE D'ETUDE	TECHNOLOGIE	REFERENCES
HYDRURES					
$\text{MgH}_{2(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{MgH}_2}$	<u>Charge:</u> $T = 380^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2} = 0,14 \text{ MPa}$ <u>Décharge :</u> $T = 230^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2} = 0,44 \text{ MPa}$	$580 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{MgH}_2}$ $0,80 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{MgH}_2}$	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Conception de l'échangeur thermique - Etat de l'art 	<ul style="list-style-type: none"> - ATG - Générateur de vapeur (3,6 kWh) - Lit fixe - Centrales solaires : production d'électricité - Echangeur thermique 	Bogdanovic et al., 1990 Felderhoff et al., 2009 Paskevicius et al., 2010 Yang et al., 2010 Harries et al., 2012
CARBONATES					
$\text{PbCO}_{3(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{PbO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{PbCO}_3}$	<u>Charge :</u> $T = 400^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 101 \text{ Pa}$ <u>Décharge :</u> $T = 350^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 101350 \text{ Pa}$	$303 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{PbCO}_3}$ $0,09 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{PbCO}_3}$	<ul style="list-style-type: none"> - Equilibre - Cinétique 	<ul style="list-style-type: none"> - ATG 	Kato et al., 1998 Kato et al., 1999a Kato et al. (2001a)
$\text{CaCO}_{3(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 178 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{CaCO}_3}$	<u>Charge :</u> $T = 750^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ Pa}$ <u>Décharge :</u> $T = 750^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 20200 \text{ Pa}$	$692 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{CaCO}_3}$ $0,49 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{CaCO}_3}$	<ul style="list-style-type: none"> - Réversibilité - Réactivité - Pompe à chaleur - Conception du réacteur - Réacteur de décarbonatation - Capture du CO_2 - Etat de l'art 	<ul style="list-style-type: none"> - ATG - Lit fluidisé - Lit fixe - Four rotatif 	Barker, 1973 Barker, 1974 Flamant, 1980 Badie et al., 1980 Foro, 1981 Kyaw, 1996a & b Aihara et al., 2001 Kato et al., 2001a Meier et al., 2004 Stanmore et al., 2005 Nikulshina et al., 2009

HYDROXYDES

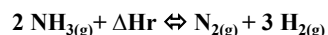
$\text{Mg(OH)}_{2(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 81 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{Mg(OH)}_2}$	<u>Charge :</u> $T = 350^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Pa}$ <u>Décharge :</u> $T = 90\text{-}200^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 47400 - 203000 \text{ Pa}$	$388 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Mg(OH)}_2}$ $0,39 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{Mg(OH)}_2}$	<ul style="list-style-type: none"> - Equilibre - Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Pompe à chaleur 	<ul style="list-style-type: none"> - ATG - Lit fixe - Réacteur/échangeur 	Ervin, 1977 Garg et al., 1985 Kato et al., 1996 Kato et al., 1999b Kato et al., 2000 Kato et al., 2001b Kato et al., 2005 Kato et al., 2007 Kato et al., 2009 Ishitobi et al., 2013a & b
---	---	--	--	---	---

$\text{Ca(OH)}_2 + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{Hr} = 104 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{Ca(OH)}_2}$	<u>Charge :</u> $T = 450^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ Pa}$ <u>Décharge :</u> $T = 495^\circ\text{C}$ $P_{\text{H}_2\text{O}} = 95600 \text{ Pa}$	$437 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Ca(OH)}_2}$ $0,39 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{Ca(OH)}_2}$	<ul style="list-style-type: none"> - Equilibre - Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Simulation - Transfert thermique - Etude de faisabilité 	<ul style="list-style-type: none"> - ATG - Lit fixe - Pompe à chaleur - Réacteur/échangeur en lit fixe (10 kW) 	Halstead et Moore, 1957 Ervin, 1977 Wereko-Brobby, 1980 Kanzawa et al., 1981 Matsuda et al., 1985 Garg et al., 1985 Brown et al., 1991 Fujii et al., 1994 Kanamori et al., 1996 Darkwa, 1998 Ogura et al., 1999 Fujimoto et al., 2002a Fujimoto et al., 2002b Ogura et al., 2003 Azpiazu et al., 2003 Schaube et al., 2010 Schaube et al., 2011 Schaube et al., 2012 a & b Schaube et al., 2013
---	--	--	--	--	---

SYSTEME AMMONIAQUE

$\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ $\Delta\text{Hr} = 336 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{MgH}_2}$	<u>Charge :</u> $T = 500^\circ\text{C}$ $P = 2,7 \text{ MPa}$ <u>Décharge :</u> $T = 420^\circ\text{C}$ $P = 0,1 \text{ MPa}$	$860 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}$ $0,81 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}$	<ul style="list-style-type: none"> - Analyse théorique - Analyse thermodynamique - Simulation 	[-]	Wentworth et Chen, 1976 Prengle et Sun, 1976 Garg et al., 1985
---	--	--	--	-------	--

Chapitre I/ Étude bibliographique



$$\Delta \text{Hr}_{\text{Charge}} = 66,9 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{NH}_3}$$

$$\Delta \text{Hr}_{\text{Décharge}} = 53 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{NH}_3}$$

Charge :
T = 450°C
P = 15 MPa

Décharge :
T = 450°C;
P = 30 MPa

$$745 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{NH}_3(\text{l})}$$

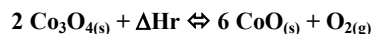
$$1,09 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{NH}_3(\text{l})}$$

- Cinétique
- Simulation
- Etude de faisabilité technico-économique
- Conception du réacteur
- Etude paramétrique
- Conception du récepteur solaire
- Etat de l'art

- Réacteurs de dissociation et de synthèse : 1 et 10 kW_{chem}
- 500 m² dish

Temkin et Pyzhev, 1940
Carden, 1977
Williams et Carden, 1979
Garg et al., 1985
Lovegrove, 1993a & b
Lovegrove et al., 1999a & b
Kreetz et al., 1999
Kreetz et al., 2001
Lovegrove et al., 2004
Dunn et al., 2010
Lovegrove et al., 2011
Dunn et al., 2011

SYSTEME REDOX



$$\Delta \text{Hr} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{Co}_3\text{O}_4}$$

Charge :
T = 850°C
P_{O2} = 0 Pa

Décharge :
T = 500-700°C
P_{O2} = 20200 Pa

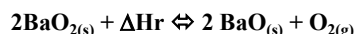
$$295 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Co}_3\text{O}_4}$$

$$0,24 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{Co}_3\text{O}_4}$$

- Equilibre
- Cinétique
- Mélange d'oxyde
- Etude de faisabilité
- Conception du réacteur

- ATG
- Lit fixe
- Four tournant (22 kW)

Wong et al., 2010
Buckingham et al., 2011
Neises et al., 2012



$$\Delta \text{Hr} = 77 \text{ kJ mol}^{-1}_{\text{BaO}_2}$$

Charge :
T = 850°C
P_{O2} = 0 Pa

Décharge :
T = 550°C
P_{O2} = 20200 Pa

$$328 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{BaO}_2}$$

$$0,13 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{BaO}_2}$$

- Equilibre
- Cinétique

- ATG

Bowery et al., 1978
Fahim et al., 1983

SYSTEME ORGANIQUE



$$\Delta \text{Hr} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{CH}_4}$$



$$\Delta \text{Hr} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{CH}_4}$$

Charge :
T = 850°C

Décharge :
T = 400-700°C

$$7,8 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{CH}_4(\text{g})}$$

$$4,34 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{CH}_4(\text{g})}$$

- Simulation
- Conception du réacteur
- Cinétique
- Transport d'énergie

- Pilote (laboratoire)
- Procédé de taille industriel : 300 kW EVA I/ADAM I
- 6 MW EVA II/ADAM II

Fedders et al., 1975
Kugeler et al., 1975
Fedders et al., 1981
Ma et al., 2009

Chapitre I/ Étude bibliographique

$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(g)} + 2\text{CO}_{(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 247 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{CH}_4}$	<u>Charge :</u> $T = 700 - 850^\circ\text{C}$ <u>Décharge :</u> $T = 400 - 700^\circ\text{C}$	$7,7 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{CH}_4(g)}$ $4,28 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{CH}_4(g)}$	- Etude technico-économique - Conception du réacteur - Transport d'énergie	- Réacteur/récepteur 200-300 kW (DLR)	Edwards et al., 1995 Edwards et al., 1996 Wörner et al., 1998 Ma et al., 2009
$\text{C}_6\text{H}_{12(g)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{6(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 206,7 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	<u>Charge :</u> $T = 300^\circ\text{C}$ $P = 0,1 \text{ MPa}$ <u>Décharge :</u> $T = 340^\circ\text{C}$ $P = 7 \text{ MPa}$	$530 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{C}_6\text{H}_{12(l)}}$ $0,68 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{C}_6\text{H}_{12(l)}}$	- Simulation de procédé utilisé comme pompe à chaleur	[-]	Garg et al., 1985 Cacciola et al., 1987 Aristov et al., 1993
SYSTEME SO_3					
$2\text{SO}_{3(g)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ $\Delta\text{Hr} = 98 \text{ kJ.mol}^{-1}_{\text{SO}_3(g)}$	<u>Charge :</u> $T = 800 - 1100^\circ\text{C}$ $P = 0,1 - 0,5 \text{ MPa}$ <u>Décharge :</u> $T = 500 - 600^\circ\text{C}$ $P = 0,1 - 0,5 \text{ MPa}$	$646 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{SO}_3(l)}$ $0,34 \text{ kWh.kg}^{-1}_{\text{SO}_3(l)}$	- Analyse technico-économique pour un procédé de production de 100 MW électrique	[-]	Chubb, 1975 Garg et al., 1985

4. Choix de la réaction

Le choix de la réaction est la première étape du développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique. Afin de choisir la réaction adéquate, l'état de l'art doit être croisé aux critères du cahier des charges. Dans un premier temps les critères du cahier des charges vont être présentés en détails et une comparaison des réactions sera réalisée.

4.1. Critères du cahier des charges

Le procédé de stockage à développer doit être utilisé dans une centrale solaire thermodynamique à récepteur linéaire (type Fresnel ou Cylindro-parabolique). Les critères imposés par le cahier des charges sont les suivants :

- température maximale sortant du champ solaire : 400 - 565°C ;
- température minimale de restitution de l'énergie : 320°C (vaporisation de l'eau à 105 bar) ;
- densité énergétique souhaitée $\sim 300 - 500 \text{ kWh.m}^{-3}$;
- réversibilité de la réaction.

Grâce à ces critères, et notamment aux températures, quatre réactions peuvent être préalablement sélectionnées :

1. $\text{MgH}_2 \Leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$;
2. $\text{PbCO}_3 \Leftrightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2$;
3. $\text{Ca(OH)}_2 \Leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$;
4. $\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$.

4.2. Critères de sélection des réactions réactualisés

Les critères de sélection proposés par *Wentworth et Chen, 1976* vont être complétés et affinés. Les critères sont divisés en 6 catégories d'exigence présentées ci-dessous :

1. Les exigences d'exploitation du procédé

- le système réactionnel doit présenter une solution économique saine en ce qui concerne la disponibilité du matériau et son exploitation ;
- les produits du système réactionnel utilisés doivent être exploitables avec des technologies connues ou peu complexes ;

- la réaction doit être stable durant le transport et le stockage ;
- les produits doivent se séparer facilement ;
- le système doit avoir une enthalpie de réaction importante et un petit volume molaire afin de maximiser la densité énergétique ;
- les conditions opératoires de pressions ne doivent pas être excessives ;
- si un catalyseur est utilisé, celui-ci doit avoir une efficacité importante et ne doit pas limiter les transferts thermiques et matières.

2. Les exigences de la cinétique de la réaction

- la réaction doit être rapide afin de minimiser le temps de séjour dans le réacteur et donc son volume et son prix ;
- la cinétique des réactions endothermique et exothermique doivent être du même ordre afin que les puissances à fournir ou à récupérer le soient aussi.

3. Les exigences de cyclabilité

- les produits utilisés ne doivent pas se dégrader avec le temps ;
- pas de réaction secondaire.

4. Les exigences de vieillissement

- les réactions catalytiques devraient être évitées, si possible, car elles introduisent des facteurs indésirables tel que la dégradation du catalyseur par l'encrassement et la pollution chimique des sites actifs et donc son éventuel vieillissement prématuré ;
- les réactifs ne doivent pas être corrosifs ou susceptibles de réagir avec le matériau de construction.

5. Les exigences de stockage

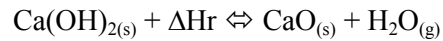
- les cycles étant intermittents, les produits gazeux doivent être facilement condensables pour garder un volume de stockage faible et pour faciliter leur manutention (si stockage inter-saisonnier).

6. Les exigences de sécurité

- les produits ne doivent pas être toxiques ;
- les produits ne doivent pas s'enflammer ;
- pas de risques d'explosion.

4.3. Croisement entre les critères et les réactions

Le Tableau I-19 présente l'application des critères aux différentes réactions retenues. Grâce aux différents critères définis et à leurs confrontations à l'état de l'art, la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium a été choisie :



























L'hydroxyde de calcium est un produit bon marché et abondant, les conditions opératoires de pression sont proches de la pression atmosphérique, le stockage des produits est simple à mettre en œuvre et il n'y a pas de problèmes majeurs en termes de sécurité.

De plus, le retour d'expérience sur cette réaction est très important puisqu'elle est maintenant étudiée depuis 1977. Néanmoins quelques problèmes apparaissent, la conductivité du solide est très faible ce qui implique de développer un réacteur dans lequel les transferts thermiques seront optimisés et l'oxyde de calcium réagit avec le CO_2 , il faut donc utiliser un gaz inerte lors de la mise en œuvre du procédé.

Maintenant que la réaction est choisie, il faut déterminer la technologie de réacteur/échangeur à utiliser pour la mettre en œuvre. Le paragraphe suivant présente le choix du réacteur et conclut le chapitre bibliographique.

Tableau I-19 : Croisement entre les critères de sélection et les réactions préalablement choisies.

REACTIONS	EXPLOITATION DU PROCEDE	CINETIQUE DE LA REACTION	CYCLABILITE	STOCKAGE	SECURITE	CHOIX
$\text{MgH}_{2(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> Séparation facile (gaz/solide) 580 kWh.m⁻³_{MgH₂} Haute pression 50 – 100 bar Pas de catalyseur Pas de produit secondaire Retour d'expérience 	<ul style="list-style-type: none"> Cinétique intrinsèque lente Mauvaise conductivité 	<ul style="list-style-type: none"> Dopage du produit (Ni ou Fe) 600 cycles 	<ul style="list-style-type: none"> Stockage H₂ Hydrure supplémentaire Compression 	<ul style="list-style-type: none"> Non corrosif Risque d'explosion H₂ Réaction violente avec l'eau Haute pression 	 <p>Stockage et risque H₂</p>
$\text{PbCO}_{3(s)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{PbO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> Produit abondant Séparation facile (gaz/solide) 303 kWh.m⁻³_{PbCO₃} Pression atmosphérique Pas de catalyseur Pas de retour d'expérience 	<ul style="list-style-type: none"> Peu de données cinétiques sur la réaction 	<ul style="list-style-type: none"> 7 cycles Conversion de 35 % 	<ul style="list-style-type: none"> Stockage CO₂ Compression 	<ul style="list-style-type: none"> PbO Toxique Non corrosif Pas de risque d'explosion Pas de pression 	 <p>Pas assez de retour d'expérience et cyclabilité incertaine</p>
$\text{Ca(OH)}_2 + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> Produit bon marché Séparation facile (gaz/solide) 487 kWh.m⁻³_{Ca(OH)₂} Pression atmosphérique Pas de catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> Cinétique intrinsèque rapide (quelques minutes) Mauvaise conductivité (< 1 W.m⁻¹.K⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> 100 - 590 cycles prouvés en ATG Utilisation de gaz inerte 	<ul style="list-style-type: none"> Stockage d'eau Stockage de solide Réaction avec le CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> Non toxique Non corrosif Pas de risque d'explosion chimique Pas de pression 	
$2 \text{NH}_{3(g)} + \Delta\text{Hr} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$	<ul style="list-style-type: none"> Produit bon marché Séparation facile (gaz/liquide) 745 kWh.m⁻³_{NH_{3(l)}} Haute pression 100-300 bar Catalyseur Retour d'expérience 100 ans 	<ul style="list-style-type: none"> Cinétique intrinsèque rapide (quelques minutes) Bonne conductivité 	<ul style="list-style-type: none"> Pas de réaction secondaire Réaction incomplète (60 %) 	<ul style="list-style-type: none"> Stockage H₂ Stockage N₂ Compression 	<ul style="list-style-type: none"> Risque d'explosion H₂ Haute pression 	 <p>Stockage et risque H₂ et haute pression</p>

5. Choix de la technologie de réacteur

La réaction sélectionnée est une réaction hétérogène solide-gaz. Lors de la réaction endothermique, le solide Ca(OH)_2 doit être chauffé jusqu'à atteindre la température d'équilibre afin de réagir et former de la vapeur d'eau et le solide CaO . Lors de la réaction exothermique, la vapeur d'eau et le CaO doivent être mis en contact pour reformer le Ca(OH)_2 et régénérer la chaleur. Les contraintes de mise en œuvre de cette réaction sont les suivantes :

- mettre en contact un solide et un gaz ;
- fournir ou récupérer la chaleur de la réaction.

5.1. Configurations et réacteurs étudiés dans la littérature

5.1.1. Configurations étudiées

Deux configurations de procédé sont répertoriées dans la littérature : les boucles fermées et les boucles ouvertes. Ces configurations sont représentées sur la Figure I-29.

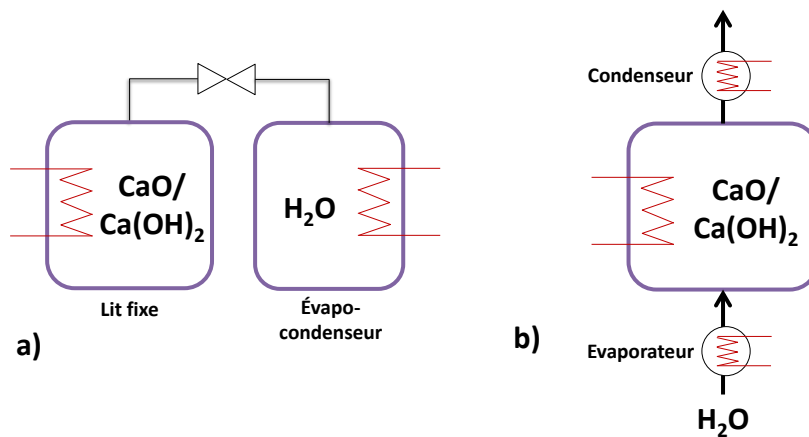


Figure I-29 : Les types de configurations utilisées pour mettre en œuvre la réaction : a) boucle fermée ; b) boucle ouverte.

Les travaux réalisés en boucle fermée (Figure I-29 (a)) correspondent aux études menées sur les pompes à chaleur. Ces installations fonctionnent en mode discontinu. Dans ce type de système, on trouve deux enceintes : une pour le solide et une pour l'eau. Un échangeur de chaleur est placé dans chacune d'elles. Le réacteur étant un lit fixe, seule la vapeur d'eau est en mouvement. Le volume de stockage est égal au volume du réacteur et au volume de l'évapo-condenseur. Généralement, ces systèmes fonctionnent sous vide lors de la réaction de déshydratation et sous pression lors de l'hydratation. L'avantage d'utiliser une boucle fermée est que l'atmosphère dans le réacteur n'est pas polluée. Cette configuration est bien adaptée

pour des petites unités de stockage, comme par exemple, des systèmes de stockage embarqués de quelques kilowatts.

Les travaux réalisés en boucle ouverte (Figure I-29 (b)) correspondent aux études menées par le DLR. Ici, il n'y a qu'une seule enceinte contenant un échangeur et le solide réactif. Contrairement aux boucles fermées, le condenseur et l'évaporateur sont deux unités distinctes et donc leurs fonctionnements respectifs pourront être optimisés. Les boucles ouvertes permettent d'opérer à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et de travailler avec des réacteurs fonctionnant en mode continu ou discontinu. Cette configuration est mieux adaptée aux unités de stockage de masse, c'est-à-dire, des unités de stockage industrielles de l'ordre du mégawatt. En effet, le réacteur et le stockage peuvent être dissociés si le solide est en mouvement. C'est-à-dire que le réacteur-échangeur servira exclusivement à mettre en œuvre les réactions et des réservoirs permettront de stocker les matériaux (cf. Figure I-30).

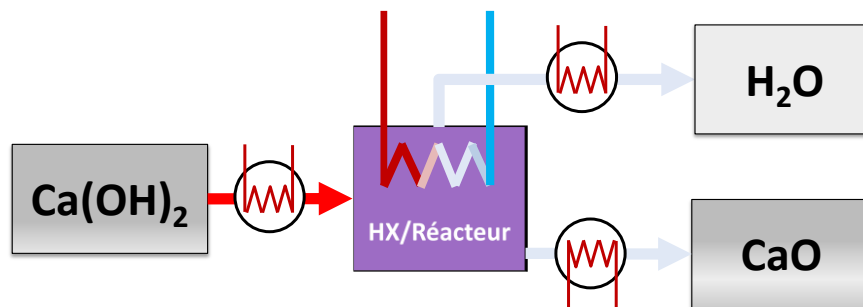


Figure I-30 : Procédé de stockage par voie thermochimique en boucle ouverte utilisant un le couple $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ avec transport du solide (étape de charge).

Ainsi, les particules traverseront le réacteur durant un temps caractéristique (le temps de séjour), puis les produits seront séparés et stockés en sortie. Cela permettra de dimensionner un réacteur/échangeur de plus faible taille et donc de réduire les coûts de l'installation. L'inconvénient majeur de cette solution est la nécessité d'installer des éléments auxiliaires pour transporter le solide.

5.1.2. Réacteurs étudiés

L'étude bibliographique montre que pour le moment, seuls des réacteurs en lit fixe ont été utilisés pour mettre en œuvre la réaction réversible. Les études révèlent les difficultés à obtenir de bons transferts de chaleur entre le lit de particules et la paroi dans ces réacteurs, notamment à cause de la faible conductivité de la chaux ($0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (Schaube *et al.*, 2011). De plus, les températures dans le réacteur n'étant pas homogènes, la réaction est difficile à maîtriser (Schaube *et al.*, 2012b et 2013). Les pertes de charge générées par le gaz dans le lit de particules peuvent également être gênantes dans ce type de réacteur en boucle ouverte (Schaube *et al.*, 2012b). En effet, si le gaz vecteur est utilisé comme fluide caloporteur pour fournir ou restituer la chaleur, sa vitesse doit être très importante ($u > 5 \text{ m.s}^{-1}$ avec un $\Delta T_{\text{gaz}} = 100^\circ\text{C}$).

En changeant de technologie de réacteur/échangeur, il est possible d'améliorer les transferts de matière et de chaleur tout en gardant une technologie relativement simple à mettre en œuvre industriellement. À titre d'exemple, la Figure I-31 représente le coefficient de transfert de chaleur lit /paroi en fonction du débit de gaz dans un réacteur tubulaire. On remarque l'amélioration du transfert de chaleur en lit fluidisé, près de dix fois supérieur à celui d'un lit fixe.

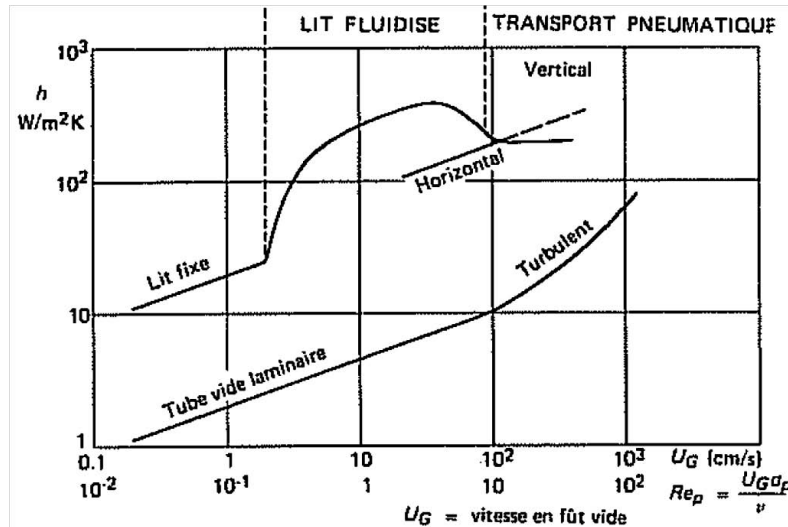


Figure I-31 : Transfert de chaleur entre le lit et la paroi (Villermaux, 1979).

En conclusion, il semble judicieux d'utiliser un procédé dans lequel le solide est en mouvement afin de réduire le volume du réacteur et donc de travailler en boucle ouverte. L'amélioration des transferts de matière et de chaleur se fera quant à elle, en choisissant une technologie de réacteur appropriée. Les technologies de réacteur solide/gaz sont présentées dans le paragraphe suivant.

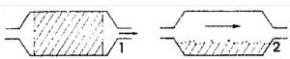
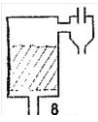
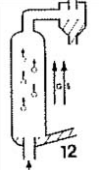

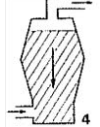
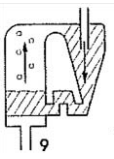
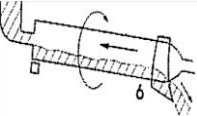
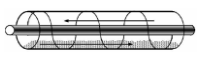
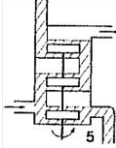
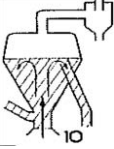
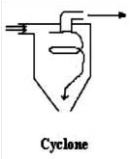
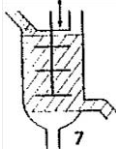
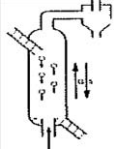
5.2. Réacteurs solide/gaz

5.2.1. Différents réacteurs solide/gaz

Pour mettre en contact un solide et un gaz, il existe trois grands types de lits : les lits à empilements, les lits fluidisés ou les lits transportés (Villermaux, 1979). Dans chacune de ces familles on retrouve différentes technologies de réacteur solide-gaz. Le Tableau I-20 présente une classification des principaux réacteurs solide-gaz et la Figure I-32 indique leurs domaines d'utilisation en fonction des plages de temps de séjour et du diamètre des particules.

Chapitre I/ Étude bibliographique

Tableau I-20 : Les réacteurs solides/gaz industriels.

Lit à empilement	Lit fluidisé ou suspendu	Lit transporté
<p>Lit fixe</p> 	<p>Lit fluidisé</p> 	<p>Transport pneumatique</p> 
<p>Lit mobile</p>  <p>Bande transporteuse</p>  <p>Haut-fourneau</p>	<p>Lit fluidisé circulant</p> 	
<p>Lit brassé</p>  <p>Four rotatif</p>  <p>Vis rotative</p>  <p>Four à sole</p>	<p>Lit soufflé</p> 	<p>Cyclone</p>  <p>Cyclone</p>
<p>Lit vibré ou pulsé</p> 	<p>Lit tombant</p> 	

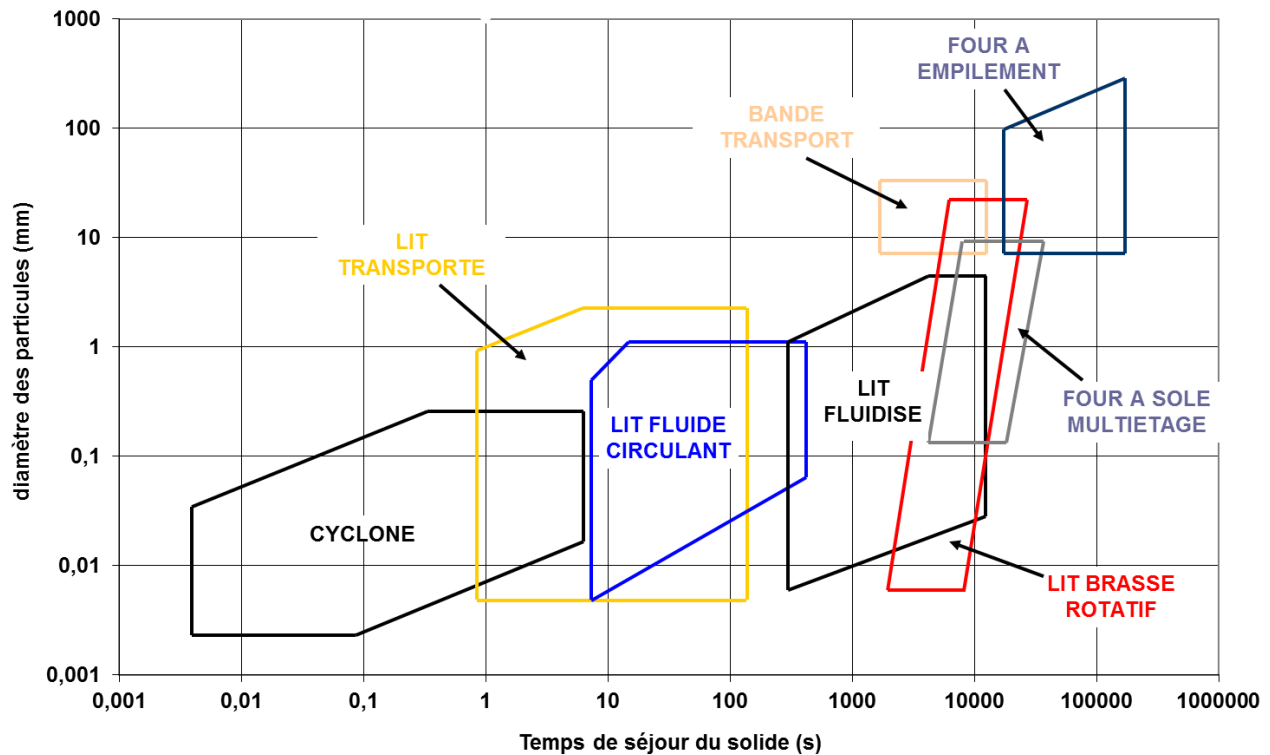


Figure I-32 : Plages d'utilisation des différents types de réacteurs solide-gaz (Villermaux, 1979).

Les lits à empilement :

Dans cette catégorie, on trouve quatre types de technologies :

- les lits fixes : le lit de particules est traversé par un gaz et il n'y a pas de mouvement des particules ;
- les lits mobiles : le lit de particules est mis en mouvement sous l'effet d'une bande transporteuse ou de la gravité ;
- les lits brassés : le lit de particules est mis en mouvement du fait de la rotation mécanique d'un agitateur, de l'utilisation d'un four tournant ou d'une vis rotative ;
- les lits vibrés ou pulsés : le lit de particules est soumis à une force extérieure pour mettre en œuvre son mouvement.

Les lits fluidisés ou suspendus :

Dans cette catégorie, on trouve quatre types de technologies :

- les lits fluidisés ou lits bouillonnants : le lit de particules est mis en suspension à l'aide d'un gaz vecteur ;

- les lits fluidisés circulants : le lit de particules est mis en suspension et en circulation à l'aide d'un gaz vecteur, la vitesse est plus élevée qu'en lit fluidisé simple ;
- les lits soufflés ou à jet : le lit de particules est mis en suspension non uniforme à l'aide d'un gaz vecteur, des particules sont expulsées et retombent dans le lit ;
- les lits tombants ou fours à chute : le lit de particules est mis en mouvement grâce à la gravité. L'écoulement du gaz est à co-courant ou à contre-courant.

Les lits transportés :

Dans cette catégorie, on trouve deux types de technologies :

- le lit transporté : le lit de particules est transporté à l'aide d'un gaz à fort débit. Le gaz et les particules circulent à co-courant ;
- le cyclone : c'est un appareil généralement utilisé pour la séparation de particules solides présentes dans un gaz, il peut aussi être utilisé en tant que réacteur chimique.

D'après la Figure I-32, les réacteurs à empilement de grains sont mieux adaptés aux réactions lentes (quelques heures) tandis que les réacteurs à lits transportés sont mieux adaptés aux réactions très rapides (de la seconde à la minute) (*Villermaux, 1979*).

5.2.2. Critères de choix du réacteur

Pour choisir la technologie de réacteur, des critères de sélection ont été définis :

1. le lit de particules doit être mobile afin de dissocier le volume réactionnel et le volume de stockage ;
2. les transferts de matière et de chaleur doivent être les plus élevés possibles afin que la cinétique intrinsèque de la réaction soit l'étape limitante ;
3. le pilotage du réacteur/échangeur doit être flexible lors des périodes transitoires (fréquentes dans un procédé de stockage d'énergie solaire) ;
4. l'extrapolation à l'échelle industrielle doit être possible.

D'après les cinétiques intrinsèques déterminées par *Matsuda et al., 1985* et *Schaube et al., 2012a*, les temps de réaction sont de l'ordre de 2 à 30 minutes selon les conditions opératoires (le détail des cinétiques intrinsèques sera développé dans le chapitre II). De plus, lors de la mise en œuvre réaction réversible d'importants changements de volume apparaissent (95% entre le produit déshydraté et le produit hydraté, *Garg et al. 1985*). Grâce à ces critères et à la Figure I-32, deux technologies de réacteurs peuvent être pré-sélectionnées :

- les lits fluidisés ;
- les lits brassés rotatifs.

Ces deux technologies permettent d'une part, de mettre en mouvement le solide et de maîtriser les changements de volume lors des réactions et, d'autre part, elles sont facilement extrapolables à échelle industrielle.

Typiquement, les lits brassés rotatifs sont généralement utilisés dans des cimenteries (*Bastier et al., BE 8845*). Néanmoins, ils nécessitent l'utilisation d'un système mécanique pour mettre en mouvement le solide et l'échange thermique entre la paroi et le lit de solide est généralement faible ($\sim 50 - 100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) (*Kunii et Levenspiel, 1991*).

Dans les lits fluidisés, l'agitation du solide se fait grâce à un gaz vecteur, cela engendre de bons transferts de matière entre le gaz et le solide et de bons transferts thermiques ($200 - 800 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) entre le solide et la paroi (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Les réacteurs à lit fluidisé sont parfaitement adaptés aux réactions très exothermiques et la température dans le réacteur est facile à contrôler. De plus, un retour d'expérience est disponible sur cette technologie, que ce soit pour mettre en œuvre des réactions chimiques catalytiques ou à solide consommable, pour du stockage de chaleur par voie thermochimique ou encore pour l'utilisation d'un lit fluidisé comme un échangeur de chaleur (*Flamant, 1980 ; Muller et Flamant, 1988 ; Kunii et Levenspiel, 1991 ; Antonini, BE 8255*).

Le réacteur en lit fluidisé paraît être la technologie répondant le mieux à nos critères de sélection pour mettre en œuvre la réaction réversible choisie. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation d'un lit fluidisé sont répertoriés dans le Tableau I-21.

Tableau I-21 : Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un réacteur en lit fluidisé.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">○ Transfert thermique important ($200-800 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) (<i>Kunii et Levenspiel, 1991</i>)○ Transfert de matière important entre le gaz et le solide (<i>Kunii et Levenspiel, 1991</i>)○ Retour d'expérience de réacteur/échangeur○ Retour d'expérience en thermochimie (<i>Flamant, 1980 ; Muller et Flamant, 1988</i>)○ Possibilité de faire les réactions endothermique et exothermique dans le même réacteur○ Température homogène○ Fonctionnement continu ou discontinu○ Extrapolation à l'échelle industrielle	<ul style="list-style-type: none">○ Transport de matière○ Gaz de fluidisation nécessaire○ Attrition des particules○ Plus complexe à mettre en œuvre qu'un lit fixe

6. Synthèse de l'étude bibliographique

L'intérêt que représente le stockage d'énergie thermique dans une centrale solaire à concentration a été mis en évidence dans cette étude bibliographique. Celui-ci permettra de lisser la production d'électricité, de gérer les pics de production, d'avoir la possibilité de produire de l'électricité en continu ou encore d'avoir une production inter-saisonnière.

La comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique a permis de montrer les avantages de l'utilisation du stockage par voie thermochimique, notamment grâce à ses densités énergétiques élevées ($100 - 500 \text{ kWh.m}^{-3}$ ou $0,5 - 1 \text{ kWh.kg}^{-1}$), ses températures d'utilisation élevées ($100 - 1000^\circ\text{C}$) et la possibilité de transporter l'énergie. En revanche, cette technologie est peu mature et nécessite un effort encore important pour son développement.

L'état de l'art réalisé sur le stockage par voie thermochimique répertorie la majorité des études qui ont été faites. Le croisement entre l'état de l'art et le cahier des charges a permis de choisir la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium pour la suite des travaux. La technologie de réacteur en lit fluidisé semble être le meilleur procédé pour mettre en œuvre cette réaction réversible. Cette technologie de réacteur n'a pas encore été utilisée pour mettre en œuvre la réaction choisie, mais elle devrait permettre l'amélioration des transferts de chaleur et de matière par rapport à la mise en œuvre en lit fixe. Il est important de préciser que le lit fluidisé peut fonctionner en continu en faisant circuler le solide. Dans ces travaux de thèse, le lit fluidisé fonctionnera en discontinu sur le solide. Le cas du continu sera très intéressant lors de l'extrapolation industrielle.

Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation physico-chimique des produits utilisés. Différentes caractéristiques physiques comme la conductivité, la chaleur spécifique ou encore la granulométrie vont être déterminées et l'étude cinétique sera présentée.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Dans le chapitre précédent, la réaction réversible d'hydratation et de déshydratation de l'hydroxyde de calcium a été choisie pour mettre en œuvre le procédé de stockage par voie thermochimique. Il est maintenant nécessaire de déterminer les propriétés physico-chimiques des produits.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, de déterminer les caractéristiques physiques du produit telles que : la granulométrie, la porosité, les masses volumiques apparente et du squelette, la chaleur spécifique et la conductivité. Ensuite, la détermination de la cinétique des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium sera présentée au travers de l'analyse thermogravimétrique.

1. Choix des matériaux

Dans un premier temps, différents conditionnements de particules ont été recherchés. L'objectif était de déterminer si les produits pouvaient avoir des caractéristiques différentes, notamment en termes de granulométrie. Étant donné que les premiers tests de fluidisation allaient être mis en œuvre dans la maquette froide en polyméthacrylate de méthyle (cf. Chapitre III), le produit utilisé devait être complètement inerte à l'air et à l'humidité. En conséquence, les recherches se sont concentrées sur des particules d'hydroxyde de calcium.

Les caractéristiques des matériaux qui ont été récupérés sont répertoriées dans le Tableau II-1.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau II-1 : Caractéristiques des matériaux.

Matériau	Ca(OH) ₂ pur	Ca(OH) ₂ industriel-1	Ca(OH) ₂ industriel-2
Nom	Hydroxyde de calcium 98 % extra pur	Hydroxyde calcique CL80-S	Chaux éteinte
Fournisseur	Fisher Scientific (ACRÔS ORGANICS)	INTIMEX	Carrières & Chaux Balthazard & Cotte (Lhoist)
Granulométrie	Dispersion : 0,2 à 120 µm d _{p50} ~ 5 µm	Dispersion : 0 à 405 µm d _{p50} ~ 5 µm	Dispersion : 0 à 315 µm d _{p50} ~ 5 µm
Conditionnement	20 kg	Sac de 25 kg	Sac de 25 kg

Les différents matériaux ayant quasiment la même granulométrie, nous avons choisi d'utiliser le produit pur pour la suite des travaux. Les produits étudiés sont de l'hydroxyde de calcium à 98 % de pureté et un échantillon d'oxyde de calcium à 96% de pureté est utilisé pour quelques analyses.

La Figure II-1 présente une photographie de l'hydroxyde de calcium utilisé.



Figure II-1 : Photographie de l'hydroxyde de calcium d'ACRÔS ORGANICS.

Les différentes analyses réalisées sont présentées dans les paragraphes suivants.

2. Caractérisation des propriétés physiques

2.1. Granulométrie et facteur de forme

La granulométrie et le facteur de forme des particules d'hydroxyde de calcium ont été déterminés grâce au granulomètre **Malvern Morpho3G** au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC). Ce granulomètre fonctionne en voie sèche. Les données physiques obtenues sont : la granulométrie, l'aspect des particules et les clichés des particules. La Figure II-2 présente les résultats de l'analyse granulométrique.

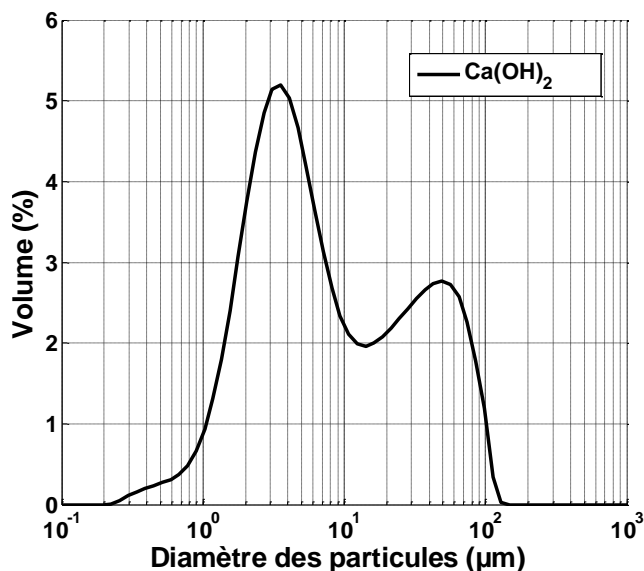


Figure II-2 : Résultat de l'analyse granulométrique - Mesure réalisée au LGC.

L'analyse granulométrique de l'hydroxyde de calcium montre une dispersion de diamètre de particules comprise entre 0,2 et 120 μm . Il y a une hétérogénéité des diamètres de particules puisque deux pics sont observés. Le premier pic est centré à 2,5 μm (%vol = 5) et le second à 40 μm (%vol = 2,8). Le diamètre moyen des particules d'hydroxyde de calcium est de 5,85 μm . Le diamètre des particules étant faible, la fluidisation de celles-ci risque de poser des problèmes.

Le facteur de forme est défini comme étant le rapport de la surface de la sphère de même volume que la particule sur la surface de la particule. Plus ce rapport tend vers 1, plus la particule peut être considérée comme étant une sphère. La Figure II-3 présente le facteur de forme des particules en fonction du pourcentage volumique obtenu lors de l'analyse.

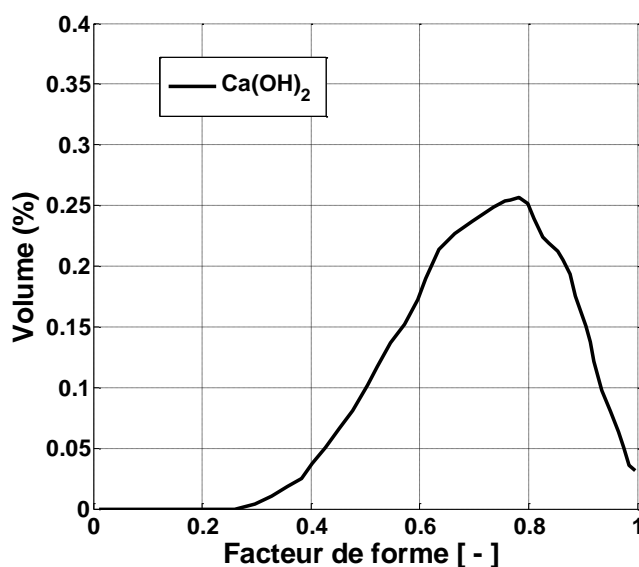


Figure II-3 : Facteur de forme des particules d'hydroxyde de calcium - Mesure réalisée au LGC.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Le facteur de forme moyen des particules d'hydroxyde de calcium est égal à 0,78. Il est assez étalé sur la gamme, variant de 0,3 à 1.

La Figure II-4 présente quelques clichés réalisés par le **MalvernMorpho 3G**. On remarque que les particules peuvent avoir des formes très différentes, allant du bâtonnet à la sphère.

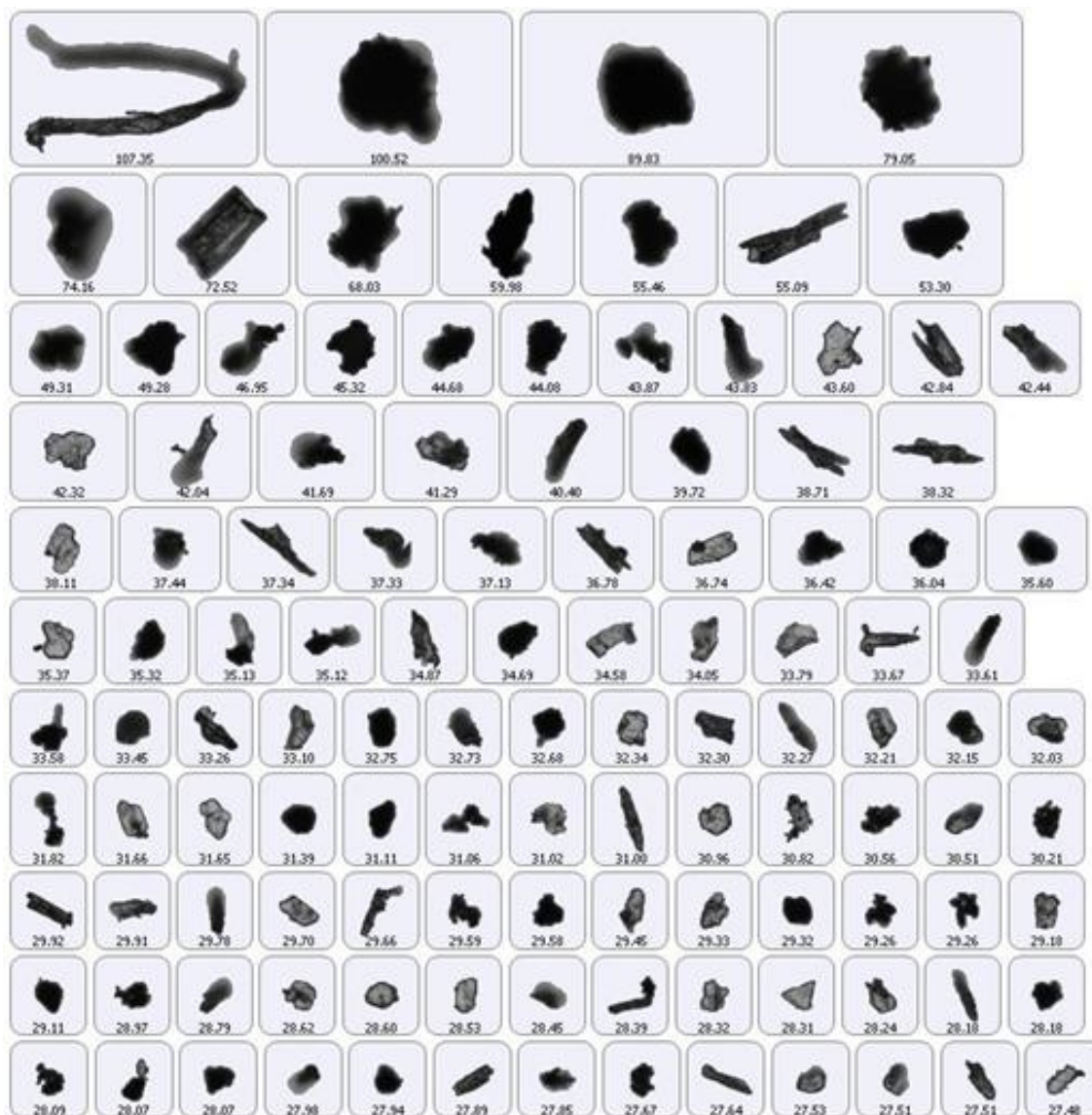


Figure II-4 : Clichés de la poudre d'hydroxyde de calcium - Mesure réalisée au LGC.

2.2. Analyse au microscope à balayage électronique (MEB)

La morphologie des particules a été observée à l'aide d'un microscope à balayage électronique, le **LEO 1530 GEMINI de ZEISS** au Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseurs, et de Modélisation (LCPEM) du CEA de Grenoble. La Figure II-5 présente les images obtenues avec le MEB.

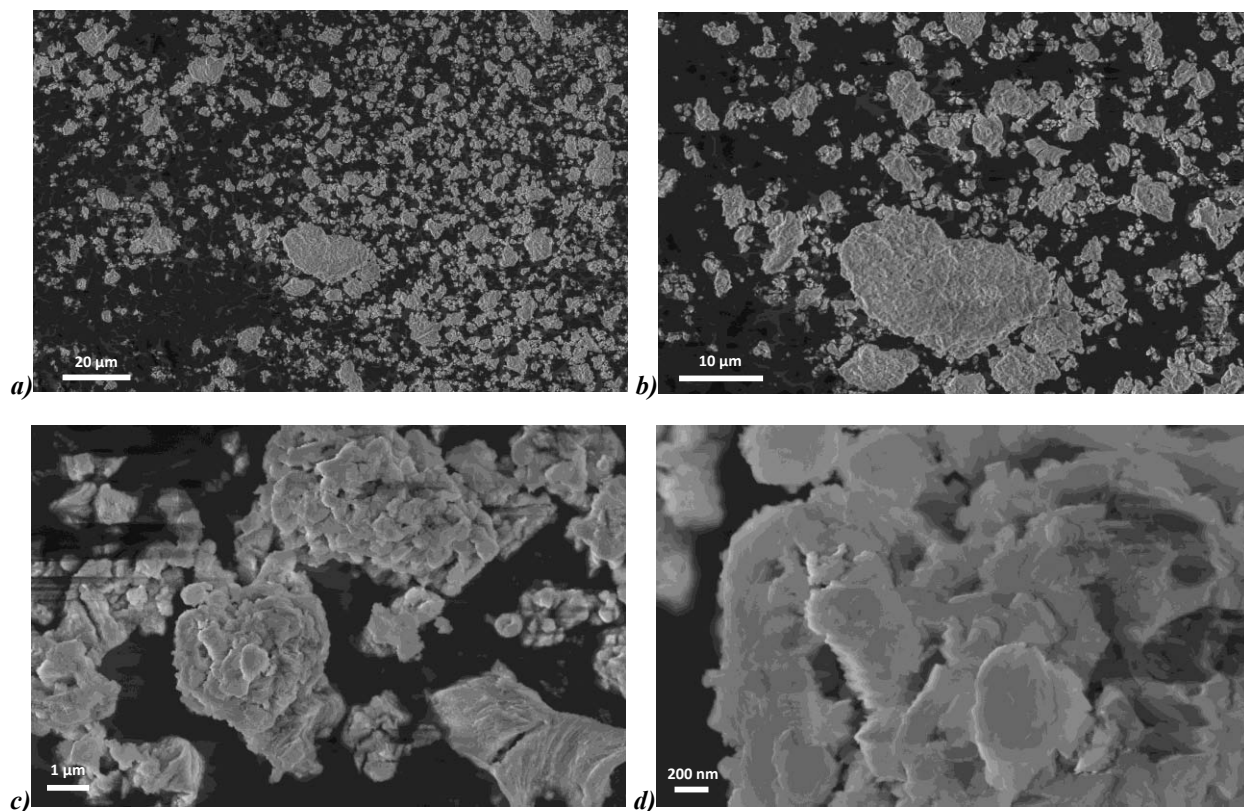


Figure II-5 : Images MEB des particules pures de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Mesures réalisées au LCPem avec un MEB LEO 1530 Gemini - grandissement :a) $\times 2000$; b) $\times 5000$; c) $\times 25000$; d) $\times 50000$.

Les particules d'hydroxyde de calcium sont constituées d'un empilement de plaques et sont relativement sphériques. L'hétérogénéité de taille des particules observée lors de l'analyse granulométrique se retrouve ici aussi. Le diamètre des particules est compris entre 1 et 30 µm.

2.3. Porosité et densité

Les mesures de porosité, de surface spécifique, de densité apparente et de densité du squelette des particules d'hydroxyde de calcium ont été réalisées avec un porosimètre à mercure **Micromeritics Autopore IV** au LGC. Un échantillon de 0,2170 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été analysé. Le solide est placé dans un pénétromètre en verre comportant un capillaire calibré. Avant d'injecter le mercure, le pénétromètre est mis sous vide afin d'évacuer le gaz (6,6 Pa durant 5 min). Le mercure est ensuite injecté à des pressions comprises entre 0,0034 et 413,7 MPa. Les résultats de la Figure II-6 représentent le volume cumulé de mercure (mL.g^{-1}) qui a pénétré dans le solide pour deux cycles de montée et de baisse de pression.

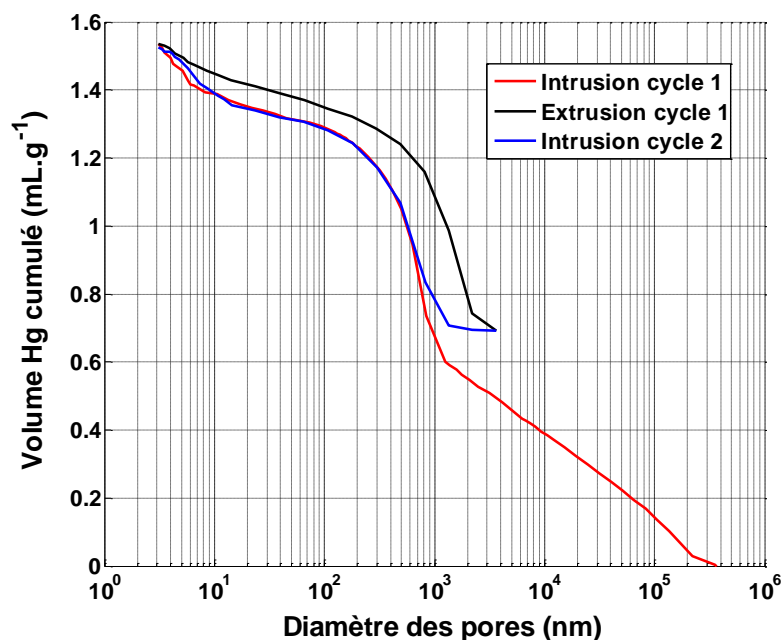


Figure II-6 : Volume de mercure cumulé pénétrant dans les particules d'hydroxyde de calcium en fonction du diamètre des pores - Mesure réalisée au LGC.

D'après la Figure II-6, le diamètre moyen des pores est de 798 nm. L'isotherme d'adsorption est de type III et correspond à des solides non poreux ou macroporeux (pores > 50 nm).

Le Tableau II-2 présente les différentes propriétés physiques obtenues avec le porosimètre.

Tableau II-2 : Propriétés physiques obtenues par l'analyse porosimétrique.

Propriétés	Valeur mesurée	Unité
Densité du squelette	2254,4	kg.m ⁻³
Densité apparente des particules (à 0,2 MPa)	646,4	kg.m ⁻³
Porosité totale du lit de particules	76,4	%
Aire spécifique	150,7	m ² .g ⁻¹

La densité du squelette mesurée avec le porosimètre est proche de la valeur théorique de 2200 kg.m⁻³ (*David et Lide, 1992*), ce qui valide cette mesure. La porosité des particules étant très élevée (76,4%), la densité apparente du produit est faible (646,4 kg.m⁻³).

2.4. Diffraction par rayons X (DRX)

Le contrôle de la pureté du matériau a été réalisé grâce à un diffractomètre **BRÜKER D8 Advance** du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries (LMB) du CEA de Grenoble. La Figure II-7 présente le diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyde de calcium.

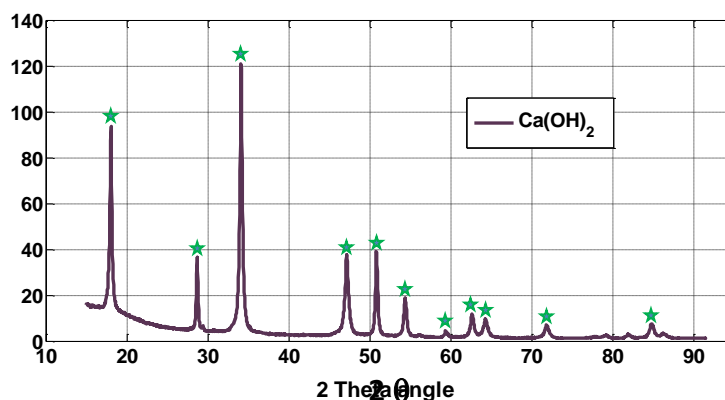


Figure II-7 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyde de calcium – Mesure réalisée au LMB.

Les étoiles correspondent aux pics théoriques de l'hydroxyde de calcium pur. L'hydroxyde de calcium utilisé est très pur, puisque les pics obtenus correspondent parfaitement aux pics théoriques. Du carbonate de calcium est détecté dans l'échantillon, mais l'intensité des pics de CaCO_3 reste très faible (< 5 a.u.) comparée à celle des pics de Ca(OH)_2 .

2.5. Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées avec un calorimètre **C80 de SETARAM** au Laboratoire des composants et systèmes thermiques (LETh) du CEA de Grenoble. Le solide est inséré dans une cellule étanche de 5,8 mL. Les masses d'échantillon analysées sont comprises entre 4 et 6 g. La rampe de montée en température entre 50 et 250°C est égale à $0,2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les mesures de chaleurs spécifiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium sont présentées sur la Figure II-8. Les corrélations des chaleurs spécifiques théoriques sont issues du CRC Handbook of Chemistry and Physics (David et Lide, 1992).

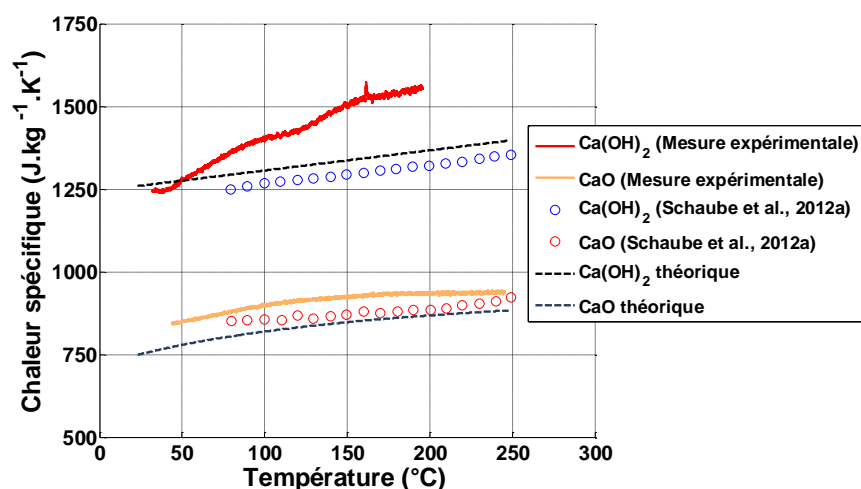


Figure II-8 : Chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium entre 50 et 250°C – Mesure réalisée au LETh.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

La chaleur spécifique de l'oxyde de calcium varie de 850 à 950 J.kg⁻¹.K⁻¹ entre 50 et 250°C. Les résultats sont supérieurs à la valeur théorique (écart de 70 J.kg⁻¹.K⁻¹) et aux valeurs obtenues par *Schaube et al., 2012a* (écart de 20 à 50 J.kg⁻¹.K⁻¹). La chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium varie quant à elle, de 1250 à 1550 J.kg⁻¹.K⁻¹ entre 50 et 200°C. La variation de la chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium n'admet pas les mêmes variations que celles des valeurs théoriques et de *Schaube et al., 2012a*. Plusieurs mesures ont été réalisées, mais elles ne sont pas répétables. Il est possible que le produit contienne de l'eau adsorbé et que cette quantité d'eau fausse la valeur obtenue. Dans la suite des travaux, la corrélation théorique sera utilisée pour ce matériau.

2.6. Conductivité thermique

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées avec un diffusimètre **LFA 457 Microflash de Netzsch** au LETH. La mesure de diffusivité est réalisée sur une poudre, donc la valeur obtenue sera celle des particules et du gaz présent dans les pores. Afin de minimiser l'impact de la porosité du lit sur la mesure, la poudre est insérée dans une cellule et comprimée entre deux disques métalliques à l'aide d'une vis. Après compression, le solide a la forme d'un disque de 14,4 mm de diamètre et 1,2 mm d'épaisseur. La masse volumique atteinte par les produits comprimés est d'environ 1300 kg.m⁻³ pour l'hydroxyde de calcium et 1500 kg.m⁻³ pour l'oxyde de calcium, avec un serrage de 2,6 N.m⁻². Les mesures de diffusivité ont été réalisées pour des températures de 25, 50, 100, 150 et 200°C. La conductivité thermique est ensuite calculée grâce à la relation (I-5) :

$$\lambda = D_{th} \times \rho \times C_p \quad (\text{II-1})$$

Où, λ est la conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹), D_{th} est la diffusivité thermique mesurée (m².s⁻¹), ρ est la masse volumique du lit comprimé (kg.m⁻³) et C_p est la chaleur spécifique mesurée (J.kg⁻¹.K⁻¹). Les conductivités thermiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium calculées à partir des mesures expérimentales sont présentées et comparées aux valeurs de la littérature sur la Figure II-9.

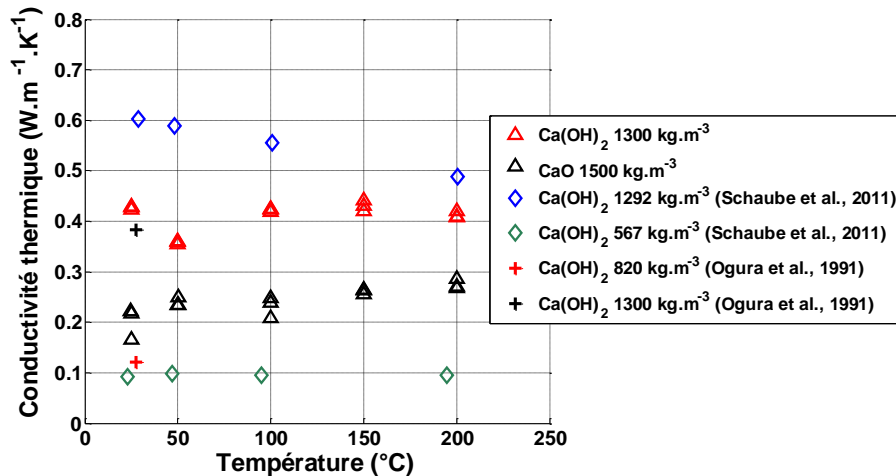


Figure II-9 : Conductivité thermique de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium entre 25 et 200°C –
Mesure réalisée au LETH.

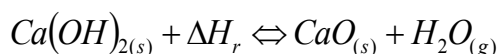
Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Schaube et al., 2011 ont également utilisé un appareil LFA 457 pour mesurer la conductivité de Ca(OH)_2 à 1292 kg.m^{-3} . Le même appareil et les mêmes conditions sont utilisés mais les résultats obtenus montrent un écart de 0,1 à 0,2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Étant donné, que le LFA 457 mesure une diffusivité, il est nécessaire de connaître la masse volumique et la chaleur spécifique pour calculer la conductivité thermique, donc des erreurs de mesure peuvent s'accumuler et expliquer la différence entre nos résultats. *Ogura et al., 1991* (cités par *Schaube et al., 2011*) ont obtenu des valeurs de 0,12 et 0,39 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des densités respectives de 820 et 1300 kg.m^{-3} . Plus la densité du lit est importante, plus la conductivité thermique sera élevée. Dans l'absolu cette valeur reste faible et comprise entre 0,1 et 0,6 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ suivant les auteurs et les densités de lit de particules. La conductivité thermique de l'oxyde de calcium qui a été mesurée est comprise entre 0,2 et 0,3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La conductivité des matériaux étant très faible, si une technologie de réacteur en lit fixe est utilisée, le transfert thermique au sein du lit de particules sera un paramètre limitant et son optimisation nécessitera d'utiliser une géométrie de réacteur/échangeur complexe.

3. Caractérisation chimique de la réaction

Dans cette partie, plusieurs caractéristiques chimiques vont être considérées : l'équilibre de la réaction, l'enthalpie de la réaction, la réversibilité de la réaction et enfin la détermination de la cinétique intrinsèque de la déshydratation de l'hydroxyde de calcium et de l'hydratation de l'oxyde de calcium. Pour rappel, la réaction réversible étudiée est :



3.1. Équilibre chimique

La connaissance de l'équilibre de la réaction est indispensable pour développer un procédé de stockage de chaleur par voie thermochimique. Grâce à lui, il est possible de déterminer les conditions opératoires dans lesquelles l'utilisateur doit se placer pour mettre en œuvre, soit la réaction endothermique, soit la réaction exothermique. L'équilibre de la réaction dépend de deux paramètres : la température et la pression partielle en eau dans le système.

Il peut être déterminé de deux façons. La première, consiste à utiliser du Ca(OH)_2 et à le déshydrater à une pression partielle en eau constante. Une rampe de montée en température est alors mise en œuvre pour atteindre la température de déshydratation. Lorsque la température d'équilibre est atteinte, le Ca(OH)_2 commence à se déshydrater. La seconde façon consiste à hydrater le CaO à pression partielle en eau constante. Une rampe de descente en température est réalisée pour atteindre la température d'hydratation. Lorsque le produit commence à s'hydrater, la température d'équilibre est atteinte. Dans ce type d'analyse,

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

les rampes en température doivent être lentes afin de garantir une détermination de l'équilibre plus précise. Théoriquement, les résultats obtenus avec les deux méthodes doivent donner la même courbe d'équilibre.

Cet équilibre a été étudié par plusieurs auteurs : *Halstead et Moore, 1957*, *Samms et Evans, 1968*, *Matsuda et al., 1985* et *Schaube et al., 2012a*. La Figure II-10 présente les résultats obtenus par ces auteurs pour l'équilibre de la réaction réversible à des pressions partielles en eau et des températures respectivement comprises entre 20 et 5000 kPa et 260 et 790°C.

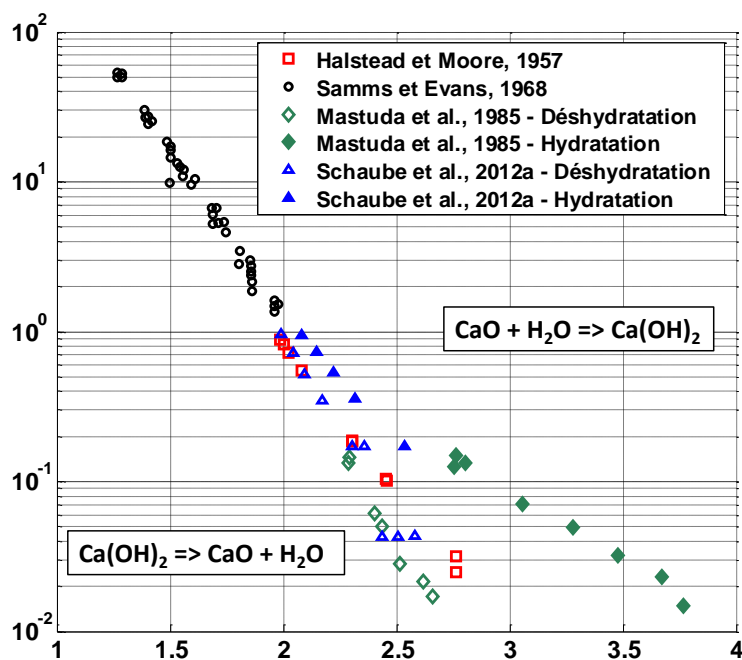


Figure II-10 : Équilibre de la réaction réversible $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$.

On remarque que les équilibres déterminés par les différents auteurs ne sont pas identiques pour des pressions partielles en eau inférieures à 100 kPa. Pour des pressions partielles en eau supérieures à 100 kPa, seules les données de *Samms et Evans, 1968* sont disponibles.

Dans les études de *Samms et Evans, 1968* et *Halstead et Moore., 1957*, les résultats obtenus pour la déshydratation et l'hydratation sont superposés. Les résultats de l'étude de *Matsuda et al., 1985* montrent quant à eux une différence importante entre les deux réactions. Cette différence est sûrement due aux conditions expérimentales qui ne sont pas identiques entre les deux réactions. En effet, à pression partielle en eau constante, la rampe de température pour chauffer le Ca(OH)_2 est de 1°C.min^{-1} alors qu'elle est de 5°C.min^{-1} pour refroidir le CaO lors de l'hydratation. L'équilibre obtenu par *Matsuda et al., 1985* lors de l'hydratation n'est pas correct, puisque sa dispersion n'est pas raisonnable comparé aux autres études. L'étude réalisée par *Schaube et al., 2012a* montre aussi une légère différence entre les résultats des deux réactions. Les auteurs ont utilisé et montré qu'avec des rampes de température comprises entre

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

0,03°C.min⁻¹ et 10°C.min⁻¹, la température d'équilibre déterminée pouvait varier de 7 à 50 °C, ce qui explique la dispersion des résultats.

Nous avons choisi d'utiliser les résultats d'*Halstead et Moore, 1957* pour la détermination de l'équilibre, car les études expérimentales conduites dans la suite des travaux sont menées dans les mêmes gammes de températures et de pressions partielles en eau.

Une régression linéaire issue des données d'*Halstead et Moore, 1957* permet d'obtenir la relation (II-2). Cette relation traduit l'équilibre thermodynamique de la réaction.

$$P_{H_2O_{eq}} = 4,14 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-11,94 \times 10^3}{(T_{eq} + 273,15)}\right) \quad (\text{II-2})$$

Où, $P_{H_2O_{eq}}$ est la pression partielle en eau à l'équilibre (Pa) et T_{eq} est la température d'équilibre (°C).

3.2. Enthalpie de réaction

D'après la corrélation de Van't Hoff, l'enthalpie de la réaction peut être exprimée par la relation (II-3).

$$\frac{d \ln(K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{R \cdot T^2} \quad (\text{II-3})$$

Où, K_p est la constante d'équilibre ([-]), T la température (K), ΔH_r l'enthalpie de réaction (J.mol⁻¹) et R la constante de gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹).

Les valeurs d'enthalpie de réaction déterminées par *Halstead et Moore, 1957*, *Samms et Evans, 1968* et *L'vov et Ugolkov, 2004* sont respectivement égales à 104,3, 94,6 et 103,9 kJ.mol⁻¹. *Schaube et al., 2012a* ont déterminé la valeur de l'enthalpie de la réaction grâce à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Les valeurs d'enthalpie obtenues lors de la déshydratation et de l'hydratation sont respectivement de 104,4 et de 111,8 kJ.mol⁻¹.

Comme précédemment, les résultats d'*Halstead et Moore, 1957* seront utilisés, soit une valeur d'enthalpie de réaction de 104,3 kJ.mol⁻¹ (entre 300 et 510°C).

3.3. Cyclabilité de la réaction

Ervin, 1977, *Garg et al., 1985*, *Lin et al., 2009* et *Schaube et al., 2012a* ont étudié la cyclabilité de la réaction. Le nombre de cycles atteint par ces auteurs est respectivement de 290, 20, 20 et 100 cycles. La Figure II-11 présente la variation du taux de conversion de la réaction d'hydratation en fonction du temps et du nombre de cycles lors du test de cyclage de *Schaube et al., 2012a*.

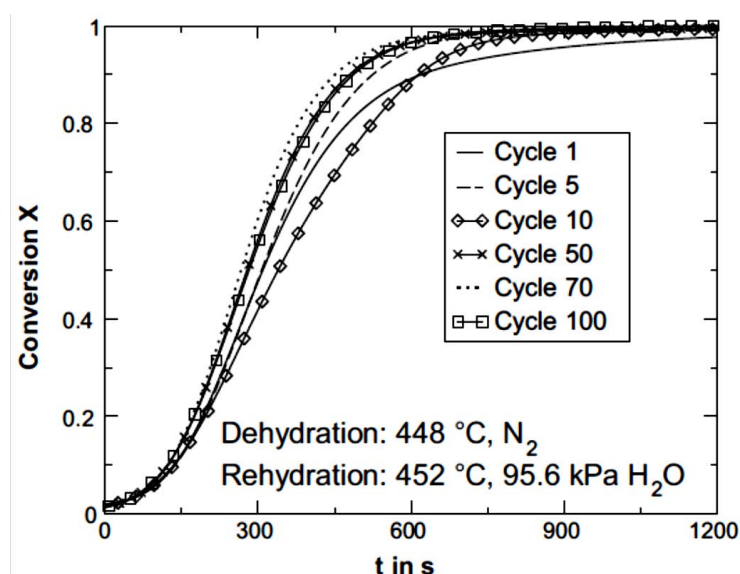


Figure II-11 : Réversibilité de la réaction (Schaube & al., 2012a).

Les conditions opératoires sont : une déshydratation à 448 °C dans une atmosphère d'azote ($P_{H_2O} = 0$ Pa) et une ré-hydratation à 452°C avec une pression partielle en eau de 95,6 kPa. On remarque que la réactivité de la réaction s'améliore légèrement en fonction du nombre de cycles. En effet, si le 1^{er} cycle et le 100^{ème} cycle sont comparés à un temps donné, on remarque qu'au 100^{ème} cycle, la conversion est supérieure d'environ 5%. La bonne cyclabilité de la réaction a donc été prouvée en ATG. Il sera intéressant de l'étudier dans un réacteur réel.

3.4. Étude cinétique de la réaction réversible

Dans les paragraphes suivants, les cinétiques des réactions sont étudiées. Dans un premier temps, les travaux issus de la bibliographie sont présentés, puis le dispositif et le protocole expérimental utilisés sont décrits. La détermination des paramètres cinétiques est réalisée à l'aide d'un algorithme d'optimisation développé sous Malab® et les cinétiques obtenues sont comparées avec les données de la littérature.

3.4.1. Modèles cinétiques de la littérature

La cinétique des réactions a été étudiée par plusieurs auteurs : Mastuda et al., 1985, Lin et Harada, 2006 et Schaube et al., 2012a. Matsuda et al., 1985 et plus récemment Schaube et al., 2012a ont étudié les deux sens de la réaction réversible pour une application de stockage d'énergie thermique.

Matsuda et al., 1985 ont proposé un modèle de réaction en deux étapes et modélisé le mécanisme réactionnel par le modèle du grain. Les étapes définies sont une étape d'adsorption de l'eau sur le CaO et une étape de réaction chimique. L'équation (II-4) présente ces deux étapes :

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux



Les expériences réalisées par *Matsuda et al., 1985* ont été réalisées dans des gammes de températures et de pressions partielles respectivement comprises entre 83 et 450°C et 1,52 et 15,9 kPa.

Schaube et al., 2012a ont utilisé un modèle de réaction en une étape. Leurs expériences ont été menées dans des gammes de température et de pression partielle respectivement comprises entre 150 et 550°C et 0 et 95,6 kPa. La réaction de déshydratation a été réalisée de façon non-isotherme (présence d'une rampe de température). La réaction d'hydratation, quant à elle, a été étudiée de façon isotherme (pour une température donnée, une certaine quantité d'eau est injectée). Les auteurs ont déterminé des cinétiques de réaction différentes selon l'avancement de la réaction lors de la déshydratation et selon la différence de température entre le système et l'équilibre lors de l'hydratation.

Lin et Harada, 2006 ont étudié la cinétique de la réaction d'hydratation à haute température (500 – 750 °C) et haute pression (0,67 à 3,8 MPa). Ces auteurs ont mis en œuvre la réaction avec 4 diamètres de particule différents. Ils considèrent que la réaction se fait en une étape, qu'elle est fonction d'une loi d'Arrhenius, de la taille des particules, de la pression partielle dans le système et d'un mécanisme réactionnel solide-gaz du premier ordre.

Le Tableau II-3 répertorie les données expérimentales de ces trois études et les expressions cinétiques obtenues.

Dans ce tableau : X est le taux de conversion de la réaction ($[-]$), t est le temps (min), R est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température du système ($^{\circ}C$), P_{H_2O} est la pression partielle de l'eau dans le système (Pa), $P_{H_2O_{\acute{e}q}}$ est la pression partielle de l'eau à l'équilibre à la température T (Pa), P_{tot} est la pression totale dans le système (Pa) et les indices *Dehyd* et *Hyd* correspondent respectivement à la réaction de déshydratation et à la réaction d'hydratation.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau II-3 : Synthèse des différents modèles cinétiques proposés pour la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium.

Auteurs	Réaction	Appareil	Taille des particules	Conditions opératoires	Expression cinétique	Unité
Matsuda et al., 1985	Déshydratation	ATG Shimadzu TGA-30	5 µm	Température = 420 – 450 °C P _{H2O} = 1519 – 6078 Pa	$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = \left(\frac{k'_4}{1 + k_3 / k_2} \right) (1 - X_{Dehyd})^{2/3} \left(\frac{P_{H_2O_{\acute{e}q}}}{P_{tot}} - \frac{P_{H_2O}}{P_{tot}} \right)$ <p><i>avec</i></p> $k'_4 = 3,0 \times 10^2 \exp \left(\frac{-3,62 \times 10^4}{R \cdot (T + 273,15)} \right)$ $k_2 / k_3 = 5,25 \times 10^4 \exp \left(\frac{-4,81 \times 10^4}{R \cdot (T + 273,15)} \right)$	T (°C) P (Pa)
	Hydratation			Température = 83 – 338 °C P _{H2O} = 2026 – 15904 Pa	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = \left(\frac{k'_1}{1 + k_2 / k_3} \right) (1 - X_{Hyd})^{2/3} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{tot}} - \frac{P_{H_2O_{\acute{e}q}}}{P_{tot}} \right)$ <p><i>avec</i></p> $k'_1 = 51,1 \times \exp \left(\frac{-1,096 \times 10^4}{R \cdot (T + 273,15)} \right)$ $k_2 / k_3 = 5,25 \times 10^4 \exp \left(\frac{-4,81 \times 10^4}{R \cdot (T + 273,15)} \right)$	T (°C) P (Pa)
Lin et Harada, 2006	Hydratation	ATG	0,19 - 0,38 – 0,55 – 0,9 mm	Température = 500 – 750 °C P _{H2O} = 0,67 – 3,8 MPa	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = \frac{1}{d_p^{0,11}} \times 0,0069 \times \exp \left(\frac{8400}{R \cdot (T + 273,15)} \right) \times (P_{H_2O} - P_{H_2O_{\acute{e}q}})^2$	T (°C) P (MPa) dp (mm)

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Schaube et al., 2012a	TG Analyser de Netzsch – STA Jupiter® 449	5,26 µm	Déshydratation	Température = 300 – 550 °C P _{H₂O} = 0 – 95600 Pa Rampe de température : 0,2 -1 - 3 - 5 - 7 10 °C.min ⁻¹	$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 1,9425 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-187,88 \times 10^3}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \times \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O_{\text{éq}}}}\right)^3 (1 - X_{Dehyd})$	$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 8,9588 \times 10^9 \exp\left(\frac{-162,62 \times 10^3}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \times \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O_{\text{éq}}}}\right)^3 \cdot 2 \cdot (1 - X_{Dehyd})^{0.5}$	T (°C) P (Pa)
			Hydratation	Température = 150 – 455 °C P _{H₂O} = 17600 – 95600 Pa	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 13945 \times \exp\left(\frac{-89,486 \times 10^3}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O_{\text{éq}}}} - 1\right)^{0.83} \times 3 \cdot (1 - X_{Hyd}) \cdot [-\ln(1 - X_{Hyd})]^{0.666}$	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 1,0004 \times 10^{-34} \exp\left(\frac{53,332 \times 10^3}{(T + 273,15)}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{10^5}\right)^6 \cdot (1 - X_{Hyd})$	T (°C) P (Pa)

3.4.2. Définition du modèle cinétique

D'après la littérature, les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction peuvent être décrits par une équation de la forme suivante :

$$\frac{dX}{dt} = A_0 \times \exp\left(\frac{-Ea_0}{RT}\right) \cdot f(P_{H_2O}, P_{H_2O_{\text{éq}}}(T)) \cdot f(X) \quad (\text{II-5})$$

Trois mécanismes majeurs apparaissent. Deux de ces mécanismes sont liés à l'équilibre : une loi d'Arrhenius qui traduit l'effet de la température et une fonction des pressions partielles en eau, dans le système et à l'équilibre, qui traduit l'effet de la concentration du réactif gazeux (H₂O). Le troisième mécanisme est une fonction liée à la forme des particules solides. Les différents mécanismes réactionnels gaz-solide pouvant être utilisés sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Modèles de mécanismes réactionnels des réactions solide-gaz (f(X)) (Kunii et Levenspiel, 1991).

Modèle	f(X)	Description
F1	1-X	Premier Ordre
R2	2(1-X) ^{1/2}	Réaction à la surface d'un cylindre
R3	3(1-X) ^{2/3}	Réaction à la surface d'une sphère
A3	3(1-X)[-ln(1-X)] ^{2/3}	[-]

Lors de la détermination des paramètres, tous les modèles de mécanismes réactionnels ont été testés. Dans ce travail, seule l'utilisation du modèle R3, qui donnait les meilleurs résultats, sera présentée.

Dans ce modèle (R3), il est supposé que les particules sont des sphères de même rayon et que la réaction a lieu en surface. Au cours de l'avancement de la réaction, le rayon du grain diminue. Le diamètre moyen des particules étudiées étant inférieur à 10 µm, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de résistance due à la diffusion du gaz dans le grain et donc que seul le régime chimique contrôle la cinétique. Le mécanisme traduisant l'effet de la pression partielle a été défini comme étant la différence des pressions partielles normalisées entre l'équilibre et le système (*Mastuda et al., 1985*). Suivant la réaction étudiée, la différence du rapport de pression partielle en eau est inversée, puisque la réaction de déshydratation est favorisée lorsque les pressions partielles en eau sont faibles et inversement pour la réaction d'hydratation.

Les équations (II-6) et (II-7) présentent respectivement, les formes des lois proposées pour la décomposition de l'hydroxyde de calcium et l'hydratation de l'oxyde de calcium.

- Réaction de déshydratation (indice *Dehyd*)

$$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = A_{0,Dehyd} \times \exp\left(\frac{-Ea_{0,Dehyd}}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \times \left(\frac{P_{H_2O_{\text{eq}}} - P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^{n_{Dehyd}} \times 3 \times (1 - X_{Dehyd})^{2/3} \quad (\text{II-6})$$

○ Réaction d'hydratation (indice *Hyd*)

$$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = A_{0,Hyd} \times \exp\left(\frac{-Ea_{0,Hyd}}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \times \left(\frac{P_{H_2O} - P_{H_2O_{\text{eq}}}}{P_{tot}}\right)^{n_{Hyd}} \times 3 \times (1 - X_{Hyd})^{2/3} \quad (\text{II-7})$$

Où, X est le taux de conversion de la réaction ($[-]$), t est le temps (min), A_0 est le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (min^{-1}), Ea_0 est l'énergie d'activation de la réaction (J.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température du système ($^{\circ}\text{C}$), P_{H_2O} est la pression partielle de l'eau dans le système (Pa), $P_{H_2O_{\text{eq}}}$ est la pression partielle de l'eau à l'équilibre à la température T (Pa) P_{tot} est la pression totale dans le système (Pa) et n est l'exposant traduisant l'influence de la pression.

Pour chacune des réactions, 3 paramètres doivent être estimés, le facteur pré-exponentiel, A_0 , l'énergie d'activation, Ea_0 , et l'exposant traduisant l'effet de la pression partielle, n . C'est l'objet de l'étude expérimentale qui est présentée dans les paragraphes qui suivent.

3.4.3. Plan d'expérience

L'objectif de l'étude est de déterminer les cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation. Pour cela, l'influence de la température et de la pression partielle en eau doivent être analysées pour chacune d'entre elles. Lors de la définition du plan d'expériences, nous nous sommes basés sur les résultats d'*Halstead et Moore, 1957* et de *Matsuda et al., 1985*. La Figure II-12 présente le plan d'expérience mis en œuvre (Déshydratation réalisée, Hydratation réalisée).

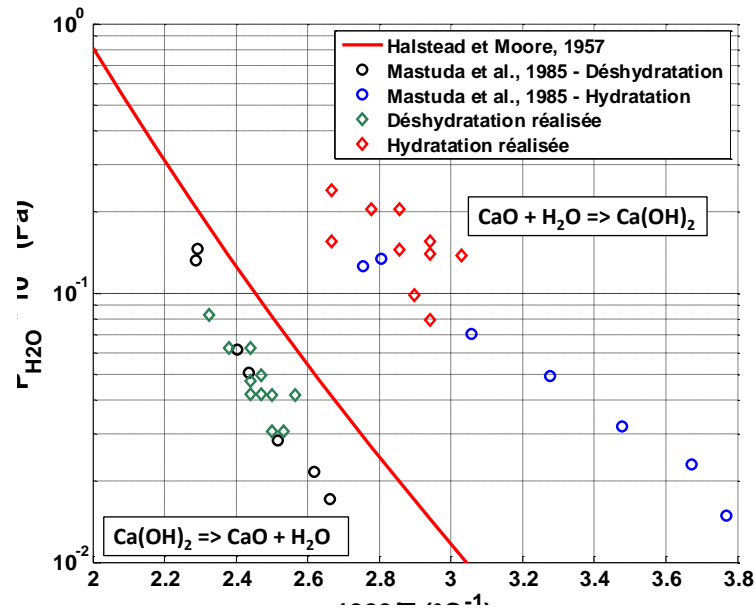


Figure II-12 : Plan d'expérience de l'ATG.

3.4.4. Dispositif expérimental

Les essais en thermobalance ont été réalisés au laboratoire de la biomasse du CEA de Grenoble. L'analyse thermogravimétrique (ATG), ou thermogravimétrie (TG), est une technique expérimentale permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Le dispositif utilisé est une thermobalance **SETARAM SETSYS Evolution** équipée du générateur d'humidité **WETSYS**. Grâce à cet appareil, il est possible de suivre l'évolution de la masse d'un produit en fonction de la température mais aussi de l'humidité relative présente dans le gaz vecteur. Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-13.

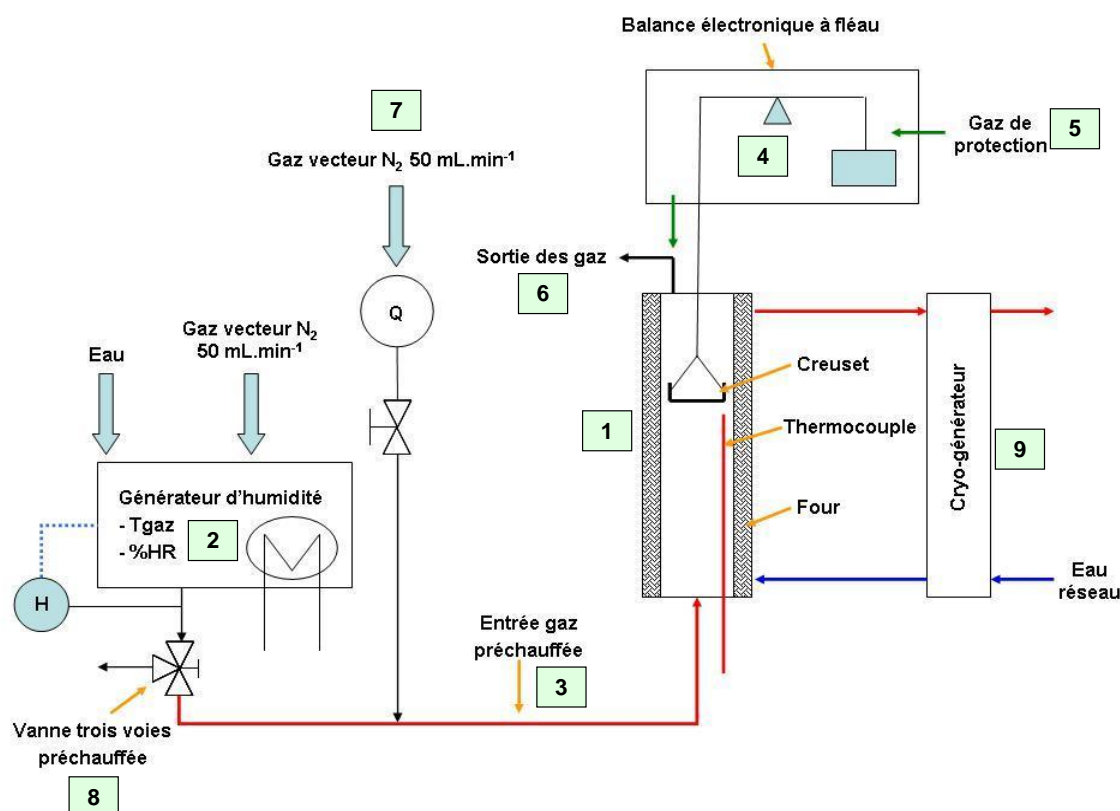


Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental de l'ATG - Laboratoire de la biomasse du CEA.

Le four de la thermobalance est constitué de deux cylindres concentrique (1). L'échantillon est placé à l'intérieur du cylindre interne (colonne). Un gaz de protection (argon) circule dans l'espace annulaire situé entre les deux cylindres afin d'éviter l'oxydation à haute température du graphite (paroi du cylindre interne).

Le mélange gazeux entrant dans le four est produit à l'aide d'un générateur d'humidité par humidification d'azote (2). Les concentrations d'eau et d'azote peuvent être contrôlées. Les pressions partielles en eau pouvant être atteintes par le générateur d'humidité sont comprises entre 2,5 de 26 kPa. En sortie du générateur d'humidité, le mélange est chauffé par un cordon chauffant à 90°C (3) afin d'éviter la condensation de l'eau dans la tuyauterie. Le mélange de gaz est ensuite introduit par le bas de la colonne.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Le contact entre le gaz humide et le système de pesée électronique (4) est évité grâce à un gaz de protection (hélium) qui est injecté à contre sens en tête de balance (5).

Le mélange de gaz sortant de la colonne est évacué entre le haut du réacteur et le dispositif de pesée (6).

Un piquage permet de faire circuler de l'azote sec par le bas de l'appareil (7).

A l'aide d'une vanne trois voies (8), il est possible de couper l'arrivée du gaz humide et de la remplacer par celle de l'azote sec. Ce système permet notamment de stabiliser l'humidité du mélange de gaz avant de le faire rentrer dans la colonne.

Un circuit d'eau thermostaté à 80°C à l'aide d'un cryogénérateur complète le système (9), et assure l'évacuation de la chaleur du centre du four et le maintien de toutes les parties du dispositif non chauffées à une température suffisamment élevée pour éviter la condensation de l'eau contenue dans le gaz humide.

Le dispositif expérimental est piloté à partir d'un ordinateur, à l'exception du générateur de vapeur et du circuit d'eau thermostatée.

3.4.5. Protocole

Lors d'un essai, la déshydratation et l'hydratation, doivent être étudiées. Cela signifie que l'hydroxyde de calcium inséré dans la thermobalance va dans un premier temps subir une déshydratation, puis une hydratation, avant d'être remplacé. La Figure II-14 présente une photographie du creuset utilisé dans la thermobalance.



Figure II-14 : Photographie du creuset utilisé dans l'ATG (~ 6 mg de Ca(OH)_2).

Les dimensions du creuset en platine sont un diamètre de 11 mm et une hauteur de 2 mm. On remarque que le lit de particules disposé dans le creuset est assez aéré et fin. Cela permet de limiter la résistance de diffusion du gaz dans le lit de particules.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Avant chaque expérimentation, le creuset est rempli d'environ 6 mg d'hydroxyde de calcium puis est inséré dans la thermobalance. Un vide primaire d'environ 2 kPa est fait dans la colonne afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'eau adsorbée sur les parois. Cette étape dure environ 1 h.

Le déroulement d'une expérimentation est présenté sur la Figure II-15. Les variations de température, de la masse de l'échantillon et de la pression partielle en eau dans le four y sont représentées.

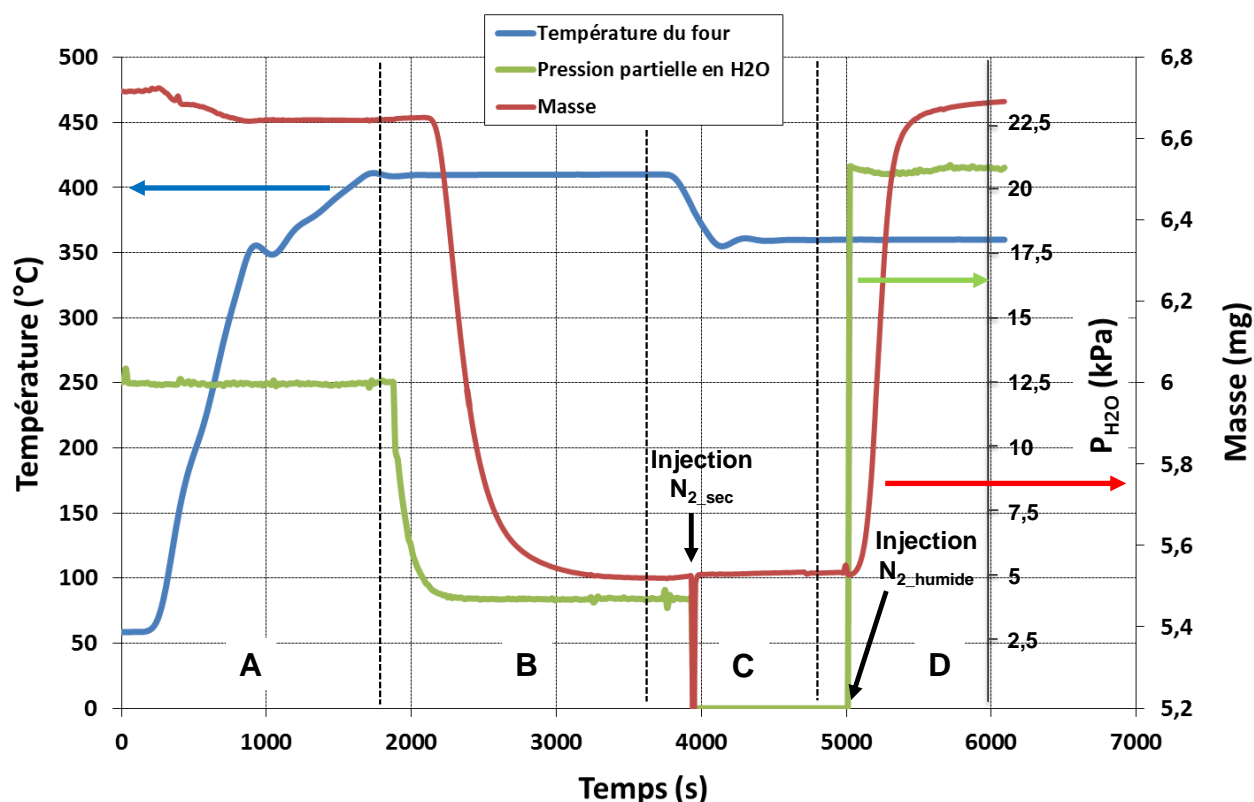


Figure II-15 : Exemple de déroulement d'une expérimentation (Déshydratation : 410°C – $P_{H_2O} = 4,2$ kPa ; Hydratation : 360°C - $P_{H_2O} = 20,5$ kPa).

Zone A ($t = 0$ à 1800 s) : la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de calcium débute dans la rampe de température entre 325 et 330°C si la pression partielle en eau dans le système est nulle. Afin de bloquer le début de la réaction, la pression partielle en eau dans le système (P_{H_2O}) est fixée au-dessus de la pression partielle en eau à l'équilibre ($P_{H_2O_{eq}}$) à la température de l'analyse. Dans l'exemple présenté, la température de l'analyse est de 410°C, ce qui correspond à $P_{H_2O_{eq}} = 10,6$ kPa. P_{H_2O} a donc été fixée à 12,5 kPa. Ainsi, on bloque la réaction de déshydratation tant que le palier de température n'est pas stable. La montée en température du four se fait en trois étapes :

- montée en température rapide, 24°C.min⁻¹ ;
- palier à 350°C de 100 s permettant de changer la rampe de température ;
- rampe de température de 5°C.min⁻¹. Quand la température de palier est atteinte la température fluctue moins si la rampe de température d'arrivée est faible (~5°C.min⁻¹).

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Zone B ($t = 1800$ à 3600 s) : lorsque la température de palier est atteinte (410°C), il faut environ 600 secondes avant qu'elle soit stable ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$). À la suite de cette étape, la consigne du générateur d'humidité est fixée à la valeur souhaitée. La régulation permet d'atteindre une valeur stable en 350 secondes (voir P_{H_2O} , Figure II-15, B). Lorsque P_{H_2O} devient inférieure à $P_{H_2O_{eq}}$, la masse de l'échantillon diminue, ce qui signifie que la réaction de déshydratation commence. La déshydratation débute avant que la pression partielle en eau dans le système, P_{H_2O} , se soit stabilisée. Lors de l'analyse des résultats, le début des réactions ne sera donc pas pris en compte.

Zone C ($t = 3600$ à 4800 s) : lorsque la masse de l'échantillon du produit n'évolue plus, la réaction peut être considérée comme terminée. L'injection de l'azote humide dans le four est coupée et est remplacée par de l'azote sec pour s'assurer que le produit a totalement réagi (cf. la courbe de la masse Figure II-15, C). Cette étape dure environ 1000 secondes. Une rampe de température de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ permet d'atteindre la valeur de température de palier de la réaction d'hydratation (cf. la courbe de la température, Figure II-15, C). Il faut environ 600-700 secondes avant que la température de palier soit stable ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Une nouvelle valeur de consigne du générateur d'humidité est fixée (cf. la courbe de la P_{H_2O} , Figure II-15, D) et est régulée dans le by-pass.

Zone D ($t = 4800$ à 6000 s) : lorsque la pression partielle en eau et la température de palier sont stables, la position de la vanne trois voies est basculée afin d'alimenter la colonne en gaz humide ($T = 5000$ s). En même temps, l'injection d'azote sec est fermée. La masse de l'échantillon augmente, ce qui signifie que la réaction d'hydratation débute. La réaction est considérée comme terminée lorsque la masse de l'échantillon n'évolue plus.

À la fin de l'expérimentation, une nouvelle rampe de température de $24^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ est fixée pour abaisser la température du four à 65°C . Durant la rampe de température, l'injection d'azote humide est remplacée par de l'azote sec.

La durée totale d'une expérimentation est d'environ 4 h.

3.4.6. Traitement des données expérimentales brutes

Les résultats expérimentaux permettent de suivre l'évolution de la masse du produit en fonction de la température dans le four et de l'humidité relative sortant du générateur d'humidité. Le traitement des données va permettre de suivre le taux de conversion du solide en fonction du temps, de la température et de la pression partielle dans le système.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

3.4.6.1. Relations nécessaires au dépouillement

La variation du taux de conversion en fonction du temps peut être calculée par la relation (II-8).

$$X(t) = \frac{m_{initial} - m(t)}{m_{initial} - m_{max}} \quad (\text{II-8})$$

Où, $X(t)$ est le taux de conversion à l'instant t ([-]), $m_{initial}$ est la masse de produit initiale (kg), m_{max} est la masse de produit final théorique si le produit initial avait complètement réagi (kg) et $m(t)$ est la masse de produit à l'instant t (kg).

La pression partielle en eau dans le système, P_{H_2O} , est calculée grâce à l'humidité relative, HR et à la température du gaz, T_g , sortant du générateur d'humidité par la relation (II-9).

$$P_{H_2O} = \frac{HR}{100} \times P_{sat}(T_g) \quad (\text{II-9})$$

Où, P_{H_2O} est la pression partielle en eau (Pa), HR est l'humidité relative du gaz sortant du générateur d'humidité (%) et $P_{sat}(T_g)$ est la pression de saturation (Pa) à la température T_g (°C).

La pression de saturation est calculée avec la loi de Clapeyron (relation (II-10)).

$$\ln\left(\frac{P_{sat}(T_g)}{P_{tot}}\right) = \left(\frac{M_{H_2O} \times \Delta H_{vap}}{R}\right) \times \left(\frac{1}{(T_0 + 273,15)} - \frac{1}{(T_g + 273,15)}\right) \quad (\text{II-10})$$

Où, $P_{sat}(T_g)$ est la pression de saturation (Pa) à la température T_g en (°C), P_{tot} est la pression totale du système ($1,013 \times 10^5$ Pa), T_0 est la température d'ébullition de l'eau à P_0 (100°C), M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau ($0,018 \text{ kg.mol}^{-1}$), ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation de l'eau à P_{tot} ($2,26 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$), T_g est la température du gaz sortant du générateur d'humidité (°C) et R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

3.4.6.2. Résultats traités

Les taux de conversion des réactions de déshydratation et d'hydratation en fonction du temps, de la température et de la pression partielle en eau dans le système sont respectivement présentés sur les Figures II-16 et II-17.

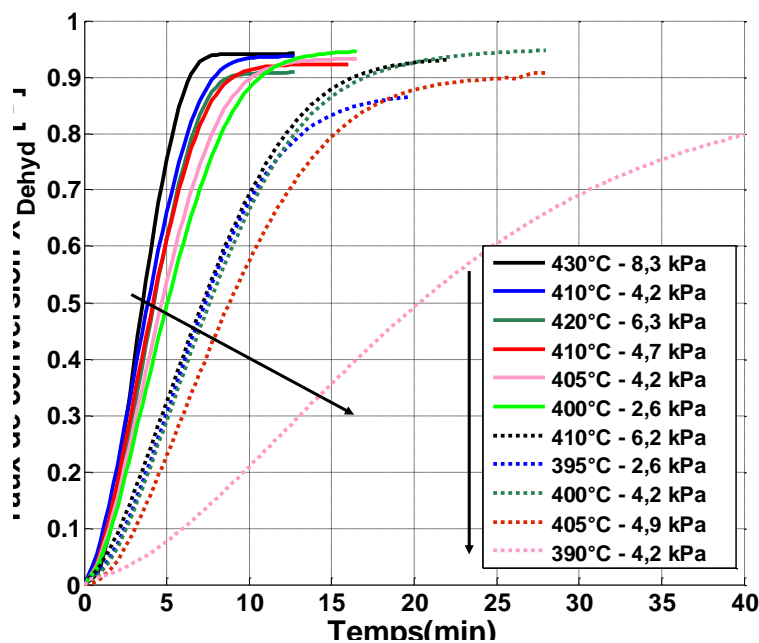


Figure II-16 : Variation du taux de conversion lors de réaction de déshydratation pour des températures comprises entre 390°C et 430°C et des pressions partielles en eau comprises entre 2,6 et 8,3 kPa.

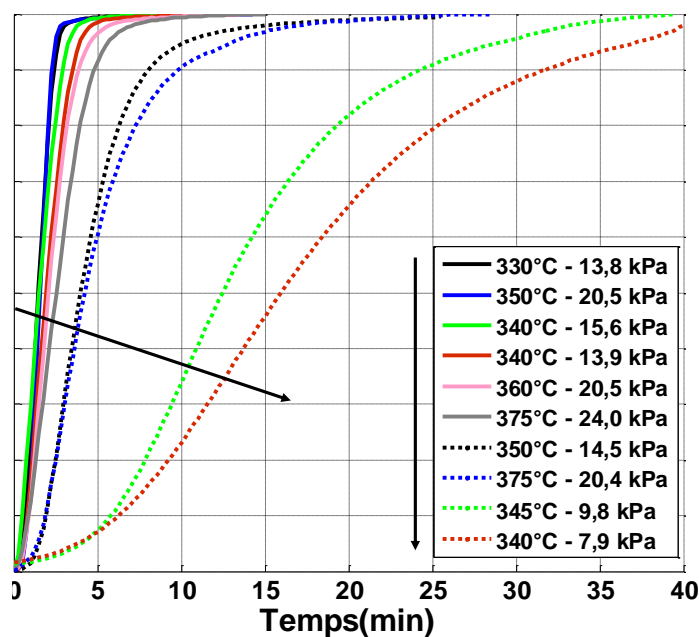


Figure II-17 : Variation du taux de conversion lors de réaction d'hydratation pour des températures comprises entre 330°C et 375°C et des pressions partielles en eau comprises entre 7,9 et 24,0 kPa.

Sur la Figure II-16, on remarque que les réactions de déshydratation ne sont pas totales. Les taux de conversion maximal atteints sont compris entre 0,87 et 0,96. Lors de l'hydratation, la réaction est totale (cf. Figure II-17).

3.4.6.3. Répétabilité

Afin de valider la répétabilité des mesures expérimentales, plusieurs réactions ont été doublées. La Figure II-18 présente la variation du taux d'avancement pour 4 réactions mises en œuvre deux fois.

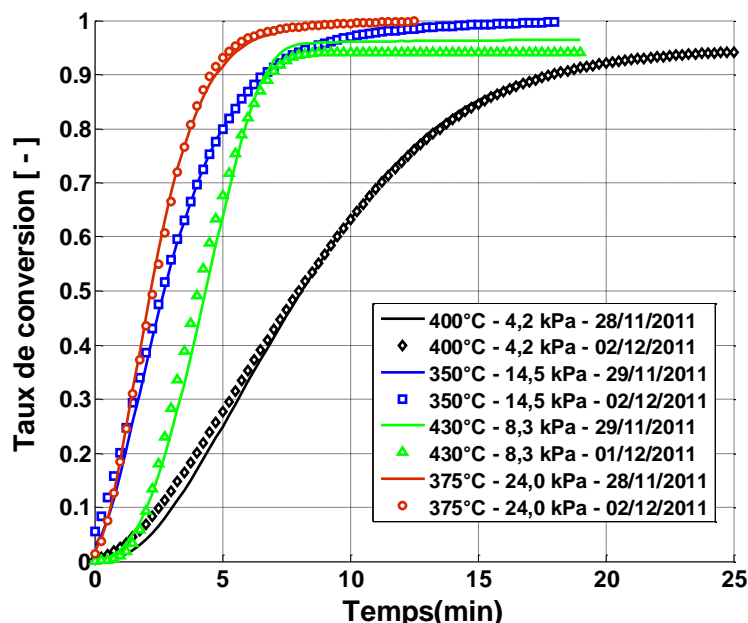


Figure II-18 : Répétabilité des essais en ATG .

Sur la Figure II-18, on observe une bonne répétabilité des essais, avec une variation de +/-5%.

3.4.7. Procédure d'estimation des paramètres

Afin de s'affranchir des périodes transitoires de mise en régime et de fin de réaction, l'optimisation des paramètres est réalisée pour des variations du taux de conversion comprises entre un temps de 2 min après le début de la réaction et un taux de conversion de 0,85.

La procédure d'estimation des paramètres a été développée sous Matlab® 2010b. Plusieurs auteurs ont montré l'importance de la reparamétrisation dans l'estimation des paramètres de la loi d'Arrhenius (*Pritchard et Bacon, 1978 ; Chen et Aris, 1992 ; Balland et al., 2000 ; Issanchou, 2002 et Reverte et al., 2005*). Le critère à optimiser est plus ou moins sensible d'un paramètre à l'autre, par exemple, une variation de l'énergie d'activation, Ea_0 , engendre de plus fortes variations du critère à optimiser que la variation du facteur pré-exponentiel, A_0 , car Ea_0 intervient dans l'exponentielle. Pour éviter ce problème et améliorer l'identification des paramètres, les équations doivent être reparamétrisées. Seuls les résultats obtenus avec la reparamétrisation seront commentés.

La reparamétrisation ($i = 1$) utilisée est présentée dans le Tableau II-5.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau II-5 : Reparamétrisation utilisée pour l'estimation des paramètres de la loi d'Arrhenius.

i	Loi	$A_i = f(A_0, E_{a0})$	$E_{a_i} = f(E_{a0})$
Loi d'Arrhenius sans reparamétrisation (i = 0)	$A_0 \times \exp (-E_{a0} / (RT))$	A_0	E_{a0}
Reparamétrisation de la loi d'Arrhenius (i = 1)	avec $\kappa_1 = 2 \times T_{\max} T_{\min} / (T_{\max} - T_{\min})$ $\kappa_2 = (T_{\max} + T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min})$	$A_1 = \ln(A_0) - \kappa_2 \times E_{a0} / \kappa_1$	$E_{a_1} = E_{a0} / \kappa_1$ T_{\min} et T_{\max} sont respectivement la température minimale et maximale de l'étude

L'estimation des paramètres se fait en quatre étapes :

1. Récupération des données expérimentales préalablement traitées sous Excel. Dans ces données, on retrouve : la température de réaction (°C), la pression partielle en eau (Pa), le nombre de points d'acquisition par réaction et le taux de conversion en fonction du temps. Les paramètres à déterminer, A_1 , E_{a_1} et n doivent être préalablement initialisés ;
2. L'équation différentielle ordinaire, correspondant aux variations du taux de conversion lors de la déshydratation (équation (II-6)) ou de l'hydratation (équation (II-7)), est intégrée pour chacune des expériences réalisées. Un solveur d'ordre variable fondé sur des formules de différentiation numérique (*Numerical Differentiation Formulas*, NDFs) est utilisé pour la résolution de l'équation. Il est bien adapté pour des problèmes raides. Sa commande est « *ode15s* » dans Matlab® 2010b. Les variations du taux de conversion en fonction du temps ($X_{mod}(t)$) sont calculées pour chaque expérience au moyen des paramètres A_1 , E_{a_1} et n ;
3. La fonction de minimisation est ensuite évaluée. Cette fonction de minimisation repose sur la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales ($X_{exp}(t)$) et l'estimation du modèle ($X_{mod}(t)$). Afin que toutes les expériences aient le même poids dans l'estimation des paramètres, celles-ci sont pondérées par le nombre de points d'acquisition, np . On obtient alors pour chaque expérience un critère (i_{exp}) (équation (II-11)). La somme des critères (i_{exp}) donne un critère global, CRT (équation (II-12)), qui doit être minimisé.

$$critère(i_{exp}) = \frac{1}{np(i_{exp})} \times \sum_{t=0}^{tf} (X_{exp}(i_{exp}, t) - X_{mod}(i_{exp}, t))^2 \quad (II-11)$$

$$CRT = \sum_{i_{exp}=1}^{N_{exp}} (critère(i_{exp})) \quad (II-12)$$

4. Une méthode de programmation quadratique séquentielle (*Sequential Quadratic Programming*, SQP) est utilisée pour minimiser le critère, CRT. Cette méthode est généralement utilisée pour des

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

problèmes d'optimisation non-linéaires et elle converge assez rapidement. Sa commande est « *fmincon* » dans Matlab® 2010b. À chaque itération, elle recalcule les nouvelles valeurs des paramètres A_1 , Ea_1 et n afin de minimiser le critère, CRT.

L'algorithme de la méthode d'optimisation est représenté sur la Figure II-19.

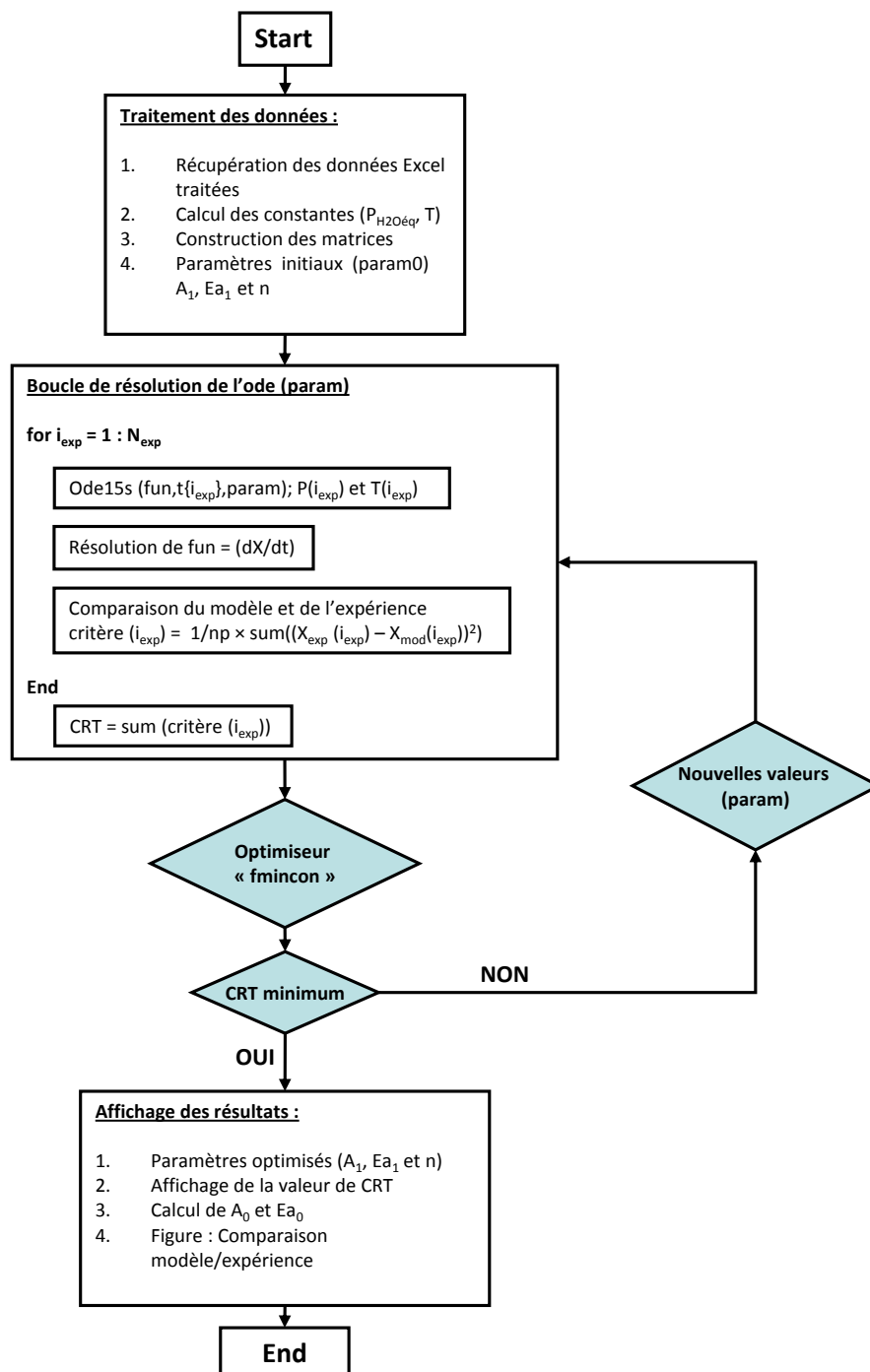


Figure II-19 : Algorithme d'optimisation des paramètres cinétiques.

3.4.8. Détermination des paramètres cinétiques A_0 , Ea_0 et n

L'estimation des paramètres a été réalisée en tenant compte de toutes les expériences disponibles pour chacune des réactions, soit 11 pour la déshydratation et 10 pour l'hydratation.

3.4.8.1. Paramètres cinétiques de la déshydratation

La Figure II-20 présente la variation des taux de conversion expérimentaux et estimés par le modèle pour 4 conditions opératoires.

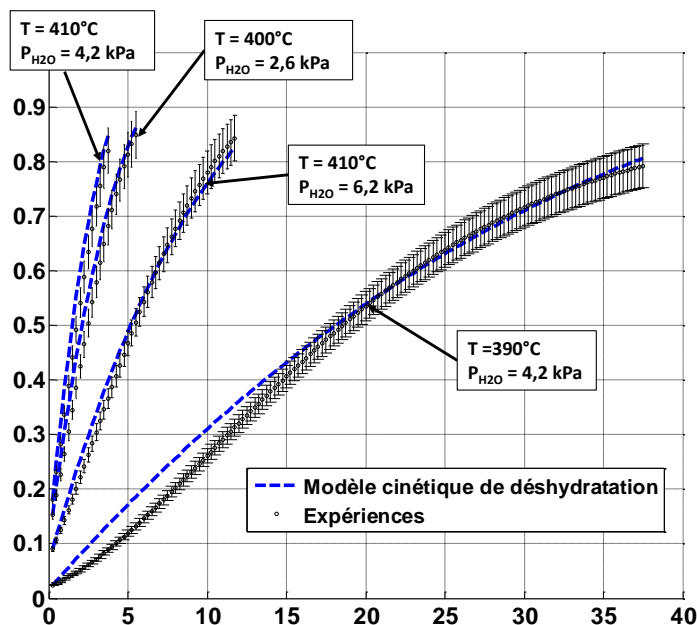


Figure II-20 : Évolution des taux de conversion expérimentaux, $X_{exp,Dehyd}$ (+/- 5%), et estimés, $X_{mod,Dehyd}$ pour différentes conditions de températures et de pressions partielles (P_{H_2O}) dans le cas de la réaction de déshydratation.

Pour les trois réactions les plus rapides, le modèle et les points expérimentaux sont en accords. On remarque qu'au début de la réaction la plus lente ($T = 390^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 4,2 \text{ kPa}$), entre 0 et 15 minutes, le modèle surestime de 0,05 les taux de conversion expérimentaux. La diffusion dans le grain et dans le lit de particules ont été négligées, il est possible que ces phénomènes apparaissent. Néanmoins, l'écart observé est le même que lors de l'étude de répétabilité. Les valeurs des paramètres $A_{0,Dehyd}$, $Ea_{0,Dehyd}$ et n_{Dehyd} et les valeurs des résidus sont répertoriées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres pour la déshydratation.

$A_{0,Dehyd} (\text{min}^{-1})$	$Ea_{0,Dehyd} (\text{J.mol}^{-1})$	$n_{Dehyd} (-)$	Résidu min	Résidu moyen	Résidu max	CRT
7,1676	2097,4	1,5660	0,0005	0,0023	0,0060	0,0251

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

3.4.8.2. Paramètres cinétiques de l'hydratation

La Figure II-21 présente la variation des taux de conversion expérimentaux et estimés par le modèle pour 4 conditions opératoires.

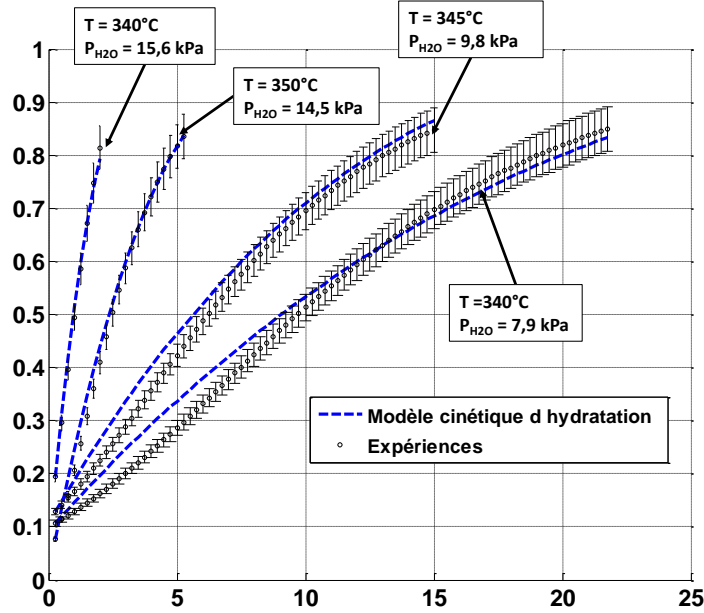


Figure II-21 : Évolution des taux de conversion expérimentaux, $X_{exp,Hyd}$ (+/- 5%), et estimés, $X_{mod,Hyd}$ pour différentes conditions de températures et de pressions partielles (P_{H_2O}) dans le cas de la réaction d'hydratation

Pour les réactions lentes le modèle surestime de 0,05 les taux de conversion des résultats expérimentaux. La même conclusion que précédemment est faite. Les valeurs des paramètres $A_{0,Hyd}$, $Ea_{0,Hyd}$ et n_{Hyd} et les valeurs des résidus sont répertoriées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres l'hydratation.

$A_{0,Hyd} (min^{-1})$	$Ea_{0,Hyd} (J.mol^{-1})$	$n_{Hyd} (l - l)$	Résidu min	Résidu moyen	Résidu max	CRT
$2,6905 \times 10^{-7}$	$-9,2180 \times 10^4$	2,2	0,0002	0,0014	0,0035	0,0136

Les équations (II-13) et (II-14) présentent respectivement la variation du taux de conversion de la réaction de déshydratation de la réaction l'hydroxyde de calcium et la variation du taux de conversion de la réaction d'hydratation de l'oxyde de calcium (t en minutes).

$$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 7,1676 \times \exp\left(\frac{-2097,4}{R \times (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{H_2O_{eq}} - P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^{1,57} 3 \times (1 - X_{Dehyd})^{2/3} \quad (II-13)$$

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

$$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 2,6905 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{92180}{R \times (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{H_2O} - P_{H_2O_{\text{éq}}}}{P_{\text{tot}}}\right)^{2,2} 3 \times (1 - X_{Hyd})^{2/3} \quad (\text{II-14})$$

Les équations cinétiques qui ont été déterminées sont valables sur les gammes de températures et de pressions partielles en eau suivantes :

- Déshydratation : $T = 390 - 430^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 2,6 - 8,3 \text{ kPa}$;
- Hydratation : $T = 330 - 375^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 7,9 - 24,0 \text{ kPa}$.

3.4.9. Comparaison des modèles cinétiques

Les modèles cinétiques de *Matsuda et al., 1985*, de *Schaube et al., 2012a* et celui développé dans cette étude, ont été comparés sur deux points de fonctionnement par réaction. Afin de quantifier l'écart observé entre les modèles, le rapport entre les temps permettant d'atteindre un taux de conversion de 70 %, $E_{\text{cinétique}}$ est utilisé (II-15) :

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{t_{\text{littérature}}(X = 0,7)}{t_{\text{mod}}(X = 0,7)} \quad (\text{II-15})$$

Où, $E_{\text{cinétique}}$ est le rapport des temps caractéristiques ($t(X = 0,7)$) ([-]), t_{mod} est le temps pour obtenir un taux de conversion de 0,7 avec le modèle cinétique déterminée lors de cette étude (min) et $t_{\text{littérature}}$ est le temps pour obtenir un taux de conversion de 0,7 avec les modèles cinétiques de la littérature (min).

Les gammes de températures et de pressions partielles en eau de *Matsuda et al., 1985* et de *Schaube et al., 2012a* étant différentes, leurs modèles ne sont pas comparés. Les points de fonctionnements choisis sont les bornes des gammes de températures et de pressions partielles entre cette étude et la littérature. Le Tableau II-8 répertorie les conditions choisies.

Tableau II-8 : Points de fonctionnement comparés entre les modèles de la littérature et le modèle déterminé.

Modèle		Déshydratation		Hydratation
<i>Matsuda et al., 1985</i> vs cette étude	Md1	$T = 420^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 2600 \text{ Pa}$	Mh1	$T = 330^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 7900 \text{ Pa}$
	Md2	$T = 430^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 6078 \text{ Pa}$	Mh2	$T = 338^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 15904 \text{ Pa}$
<i>Schaube et al., 2012a</i> vs cette étude	Sd1	$T = 390^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 2600 \text{ Pa}$	Sh1	$T = 330^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 17600 \text{ Pa}$
	Sd2	$T = 430^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 8300 \text{ Pa}$	Sh2	$T = 375^\circ\text{C}$ et $P_{H_2O} = 24000 \text{ Pa}$

3.4.9.1. Comparaison des modèles de déshydratation

La Figure II-22 présente les variations du taux de conversion obtenues avec les différents modèles pour deux points de fonctionnements.

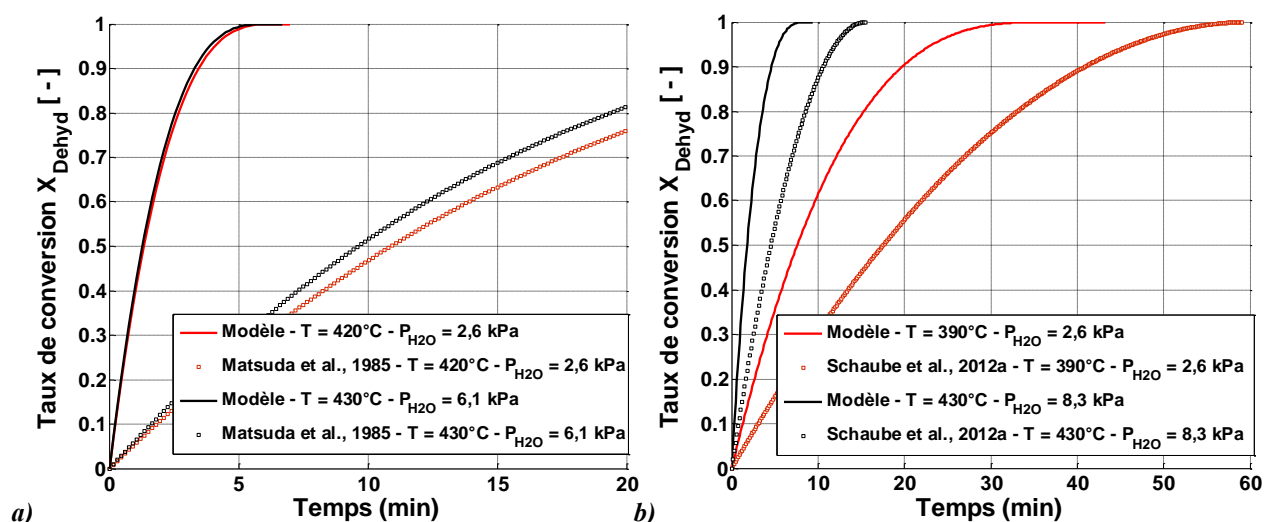


Figure II-22 : Comparaison des modèles cinétiques de déshydratation ; a) Mastuda *et al.*, 1985 ;b) Schaube *et al.*, 2012a.

Les rapports, $E_{cinétique}$, calculés pour la réaction de déshydratation sont répertoriés dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 : Comparaison des modèles cinétiques – Déshydratation.

Modèle	$E_{cinétique}$ ([-])	
<i>Matsuda et al., 1985</i>	Md1	8,3
	Md2	7,3
<i>Schaube et al., 2012a</i>	Sd1	2,2
	Sd2	2,5

Les prédictions des trois modèles cinétiques sont très différentes. D'après la Figure II-22 et le Tableau II-9 deux conclusions peuvent être faites :

- les prédictions du modèle développé sont respectivement 2,2 à 2,5 fois et 7,3 à 8,3 fois plus rapides que celles du modèle de *Schaube et al., 2012a* et de *Matsuda et al., 1985* pour les points de fonctionnements testés ;
- les trois modèles réagissent dans le même sens lorsque les conditions de fonctionnement changent.

3.4.9.2. Comparaison des modèles d'hydratation

La Figure II-23 présente les variations du taux de conversion obtenues avec les différents modèles pour deux points de fonctionnements.

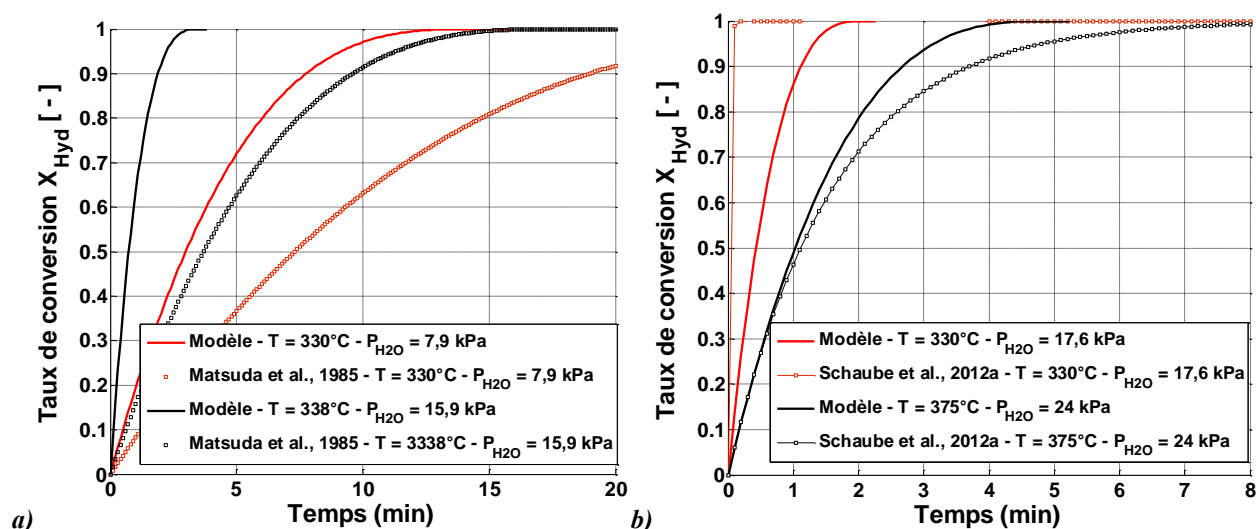


Figure II-23 : Comparaison des modèles cinétiques d'hydratation ; a) Matsuda et al., 1985 ; b) Schaubé et al., 2012a.

Les rapports, $E_{cinétique}$, calculés pour la réaction d'hydratation sont répertoriés dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Comparaison des modèles cinétiques – Hydratation.

Modèle	$E_{cinétique}$ ([-])	
<i>Matsuda et al., 1985</i>	Mh1	2,4
	Mh2	5
<i>Schaube et al., 2012a</i>	Sh1	0,1
	Sh2	1,2

Les prédictions des trois modèles cinétiques sont là aussi différentes. D'après la Figure II-23 et le Tableau II-10 trois conclusions peuvent être faites :

- les prédictions du modèle développé sont 2,5 à 5 fois plus rapides que le modèle Matsuda et al., 1985 pour les points de fonctionnements testés ;
- les prédictions du modèle développé sont respectivement 9 fois plus lentes et 1,2 fois plus rapide que le modèle Schaubé et al., 2012a pour les points Sh1 et Sh2 ;
- les trois modèles réagissent dans le même sens lorsque les conditions de fonctionnement changent.

4. Synthèse de l'étude de caractérisation physico-chimique

Les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium ont été caractérisées. L'analyse thermogravimétrique en atmosphère humide a permis d'appréhender la mise en œuvre de la réaction réversible et de déterminer de nouveaux modèles cinétiques sur des gammes opératoires de températures et de pressions partielles en eau comprises entre 390 – 430°C et 2,6 – 8,3 kPa pour la déshydratation et entre 330 – 375°C et 7,9 – 24,0 kPa pour l'hydratation. Les comparaisons entre les modèles déterminés et ceux de la littérature ont montré des écarts relativement importants, avec des vitesses de réaction atteignant des vitesses jusqu'à 9 fois plus rapides ou plus lentes selon les conditions opératoires. Les modèles cinétiques développés complètent les études de *Matsuda et al., 1985* et de *Schaube et al., 2012a*.

Il aurait été intéressant d'avoir plus de conditions opératoires pour déterminer les trois paramètres, A_0 , Ea_0 et n , des réactions, mais la disponibilité de l'appareil (12 jours) et la pression partielle en eau maximale pouvant être atteinte dans l'appareil (26 kPa) ont limité les conditions de test. Une étude complémentaire devra être réalisée pour que l'évaluation paramétrique se fasse sur une plus grande gamme de températures et de pressions partielles en eau. Il serait aussi nécessaire d'étudier l'évolution de la cinétique de la réaction au cours des cycles.

Afin de synthétiser les résultats, le Tableau II-11 répertorie les différentes propriétés physiques de Ca(OH)_2 et CaO mesurées, l'équilibre chimique, l'enthalpie de la réaction et les expressions cinétiques obtenues.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Tableau II-11 : Récapitulatif des propriétés physiques et chimiques de Ca(OH)_2 et de CaO .

Propriétés physiques	Ca(OH)_2	CaO	Unité
Granulométrie	5,85	[-]	μm
Facteur de forme	0,78	[-]	[-]
Densité du squelette	2254,4	[-]	kg.m^{-3}
Densité apparente des particules (à 0,2 MPa)	646,4	[-]	kg.m^{-3}
Porosité du lit	76,4	[-]	%
Aire spécifique	150,7	[-]	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Chaleur spécifique entre 25 - 250°C	1250 – 1550	850 – 950	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Conductivité thermique entre 25 – 200°C	0,4 – 0,6 (1300 kg.m^{-3})	0,2 – 0,3 (1500 kg.m^{-3})	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Propriétés chimiques	$\text{Ca(OH)}_2 + \Delta\text{H}_r \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$		
Enthalpie	104,3		kJ.mol^{-1}
Pression partielle en eau à l'équilibre	$P_{\text{H}_2\text{O}\text{éq}} = 4,14 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-11,94 \times 10^3}{(T_{\text{éq}} + 273,15)}\right)$		P (Pa) T (°C)
Cinétique de réaction de la déshydratation T = 390 – 430°C P _{H₂O} = 2,6 – 8,3 kPa	$\frac{dX_{\text{Dehyd}}}{dt} = 7,1676 \times \exp\left(\frac{-2097,4}{R \times (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}\text{éq}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}}\right)^{1,57} \times 3 \times (1 - X_{\text{Dehyd}})^{2/3}$		P (Pa) T (°C) t (min)
Cinétique de réaction de la d'hydratation T = 330 – 375°C P _{H₂O} = 7,9 – 24,0 kPa	$\frac{dX_{\text{Hyd}}}{dt} = 2,6905 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{92180}{R \times (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2\text{O}\text{éq}}}{P_{\text{tot}}}\right)^{2,2} \times 3 \times (1 - X_{\text{Hyd}})^{2/3}$		P (Pa) T (°C) t (min)

La connaissance de la cinétique de la réaction et des propriétés physiques des produits sont indispensables et permettront de mieux comprendre et modéliser les phénomènes observés dans la boucle expérimentale. Dans le chapitre suivant, la fluidisation de l'hydroxyde de calcium va être étudiée. D'après la caractérisation du diamètre des particules et de la masse volumique, cette poudre appartient à la classe C de la classification de Geldart.

Chapitre III/Maquette froide : Fluidisation

Lors de l'étude bibliographique, une technologie de réacteur en lit fluidisé a été sélectionnée pour mettre en œuvre la réaction de dé/réhydratation de l'hydroxyde de calcium. La poudre commerciale d'hydroxyde de calcium utilisée, est une poudre de classe C de la classification de Geldart ($d_p = 5,85 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} = 646,4 \text{ kg.m}^{-3}$), elle est donc cohésive et difficile à fluidiser.

Ce chapitre présente la démarche mise en place afin de trouver une solution pour fluidiser l'hydroxyde de calcium et définir des conditions opératoires pour la boucle expérimentale de stockage d'énergie thermique à haute température (Chapitre IV). Dans un premier temps quelques généralités sur la fluidisation et sur les poudres cohésives seront présentées. Ensuite, les différentes solutions techniques pour mettre en œuvre la fluidisation des poudres cohésives seront énumérées et comparées. La seconde partie du chapitre présentera la boucle expérimentale et les résultats obtenus lors de la fluidisation de l'hydroxyde de calcium assistée par l'ajout de particules facilement fluidisables. Une discussion présentera les avantages et les inconvénients de la solution retenue.

1. Fluidisation

Quelques généralités concernant la fluidisation solide/gaz sont définies ci-dessous.

1.1. Phénomène de fluidisation

Le phénomène de fluidisation se produit quand un gaz ou un liquide est forcé à traverser verticalement (de bas en haut) un lit de particules. Les forces de traînées imposées par ce fluide supportent complètement le poids des particules, les mettant ainsi dans un état de flottaison (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Dans ce travail, l'étude portera seulement sur les systèmes solide/gaz.

Afin de comprendre comment un lit fluidisé est formé, il faut observer l'écoulement du gaz à travers le lit de particules. La Figure III-1 présente les principaux états d'un lit de particules soumis à un courant gazeux ascendant.

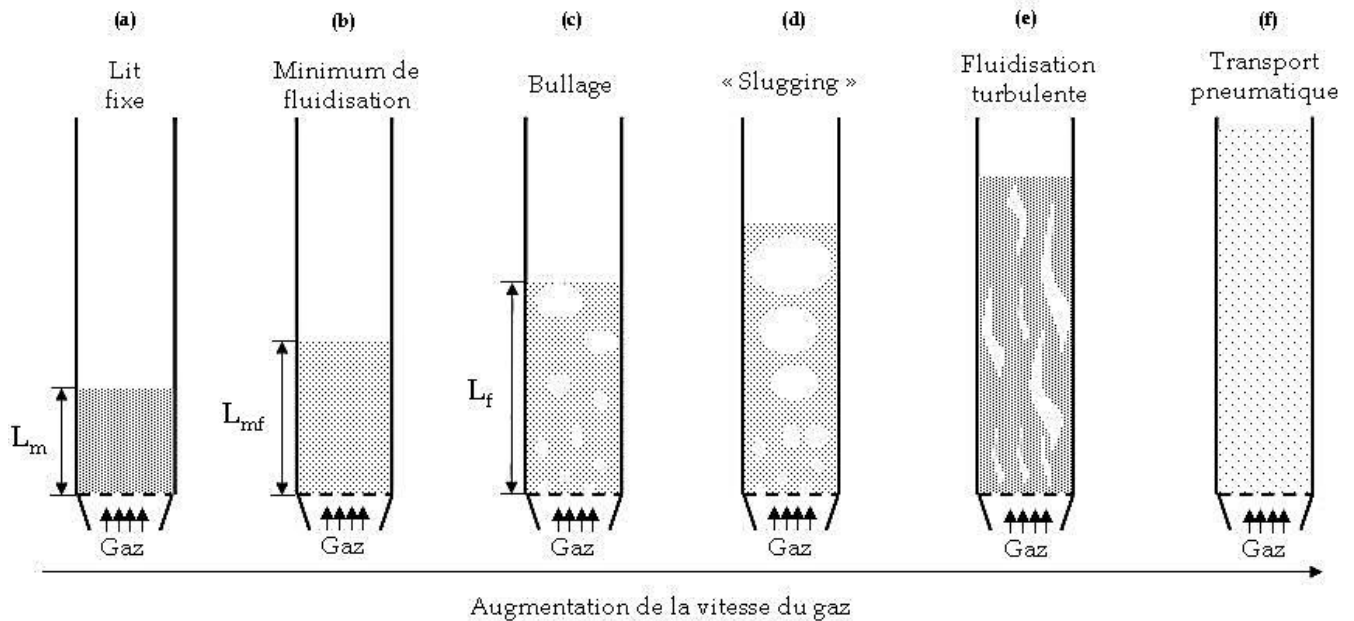


Figure III-1 : Les principaux états d'un lit de particules soumis à un courant gazeux ascendant.

- à faible vitesse, le gaz passe à travers les espaces vides présents entre les particules sans que celles-ci ne soient déplacées. C'est ce que l'on appelle un « *lit fixe* » (Figure III-1 (a)) ;
- avec l'augmentation de la vitesse du gaz, l'écartement entre les particules, quelques vibrations et des mouvements locaux apparaissent. C'est ce que l'on nomme un « *lit expansé* » ;
- pour une vitesse du fluide encore plus élevée, les particules rentrent en flottaison grâce au courant gazeux ascendant. À ce moment, les forces de friction entre les particules et le gaz deviennent égales au poids des particules. Le lit de particules peut alors être considéré comme à son état de « *minimum de fluidisation* » (Figure III-1 (b)). La vitesse alors atteinte est la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf} ;
- à une vitesse légèrement supérieure à u_{mf} , des bulles apparaissent (Figure III-1 (c)). En augmentant la vitesse de fluidisation sur une plage opératoire relativement large, le lit reste fluidisé. Ce régime de fonctionnement est appelé la « *fluidisation bouillonnante* » ;
- au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre des bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente (Figure III-1 (d)). Cette agitation est produite par l'ascension des bulles et par le fait qu'elles entraînent dans leur sillage une partie de la suspension ;
- à des vitesses importantes, la forme des bulles devient irrégulière. On appelle ce régime la « *fluidisation turbulente* » (Figure III-1 (e)) ;
- quand la vitesse terminale de chute libre des particules, u_t , est dépassée, les particules quittent le lit fluidisé avec le courant gazeux. Le lit est alors transporté (Figure III-1 (f)).

1.2. Pertes de charge et vitesses minimales de fluidisation et de transport

La caractérisation de la fluidisation d'un lit de particules se fait quantitativement par le suivi de ses pertes de charge. Les variations de pertes de charge d'un lit de particules soumis à un courant de gaz ascendant sont présentées sur la Figure III-2.

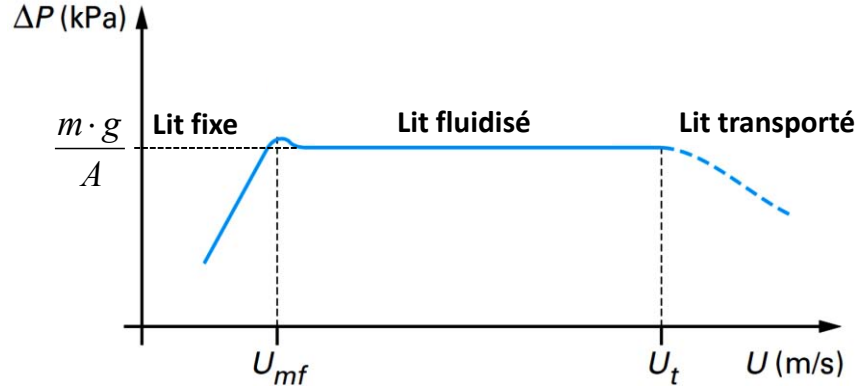


Figure III-2 : Evolution de la perte de charge du lit de solide en fonction de la vitesse superficielle
(Shakourzadeh, *Techniques de l'ingénieur J 3390*).

Lorsqu'un lit de particules est à l'état de lit fixe, les pertes de charge évoluent linéairement avec la vitesse superficielle du gaz. Ces pertes de charge peuvent être exprimées par la corrélation d'Ergun (III-1) :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \times \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot u}{\phi_s \cdot d_p^2} + 1,75 \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u^2}{\phi_s \cdot d_p} \quad (\text{III-1})$$

Où, ΔP est la perte de charge du lit (Pa), L est la hauteur du lit (m), u est la vitesse superficielle (m.s^{-1}), ε est la porosité du lit de particules ([-]), μ_g est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}), d_p est le diamètre des particules (m) et ϕ_s est le facteur de forme des particules ([-]).

Quand un lit de particules est en état de fluidisation, les pertes de charge qu'il engendre sont constantes entre u_{mf} et u_t , et égales à son poids divisé par la section de passage (poids surfacique). Les pertes de charge du lit de particules sont exprimées par la relation (III-2).

$$\Delta P_{lit} = \frac{m \cdot g}{S} \quad (\text{III-2})$$

Où, ΔP_{lit} sont les pertes de charge du lit de particules (Pa), m est la masse du lit de particules (kg), g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et S est la section de passage (m^2).

1.2.1. Vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}

Au minimum de fluidisation, les pertes de charge sont en équilibre avec le poids surfacique du lit. Il est possible de déterminer u_{mf} en résolvant l'équation (III-3).

$$150 \times \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot u_{mf}}{\phi_s \cdot d_p^2} + 1,75 \times \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_{mf}^2}{\phi_s \cdot d_p} = \frac{m \cdot g}{L} \quad (\text{III-3})$$

1.2.2. Vitesse terminale de chute libre ou vitesse de transport, u_t

La vitesse de transport, u_t , est égale à la vitesse terminale de chute libre. Lorsqu'elle est atteinte, les particules sont alors entraînées hors du lit et la perte de charge diminue. u_t est déterminée grâce à la relation (III-4).

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot (\rho_{app} - \rho_g) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_{Dt}} \right]^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

Où, u_t est la vitesse de transport (m.s^{-1}), d_p est le diamètre des particules (m), ρ_{app} et ρ_g sont respectivement les masses volumiques du solide (apparente) et du gaz (kg.m^{-3}), g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et C_{Dt} le coefficient de traînée définie par la relation (III-5).

$$C_{Dt} = \frac{24}{\text{Re}_{pt}} \left[1 + (8,1716 \cdot e^{-4,0655\phi_s}) \cdot \text{Re}_{pt}^{0,0964+0,5565\phi_s} \right] + \frac{73,69 \cdot \text{Re}_{pt} \cdot e^{-5,0748\phi_s}}{\text{Re}_{pt} + 5,378 \cdot e^{6,2122\phi_s}} \quad (\text{III-5})$$

Où, Re_{pt} est le nombre de Reynolds particulaire à la vitesse terminale de chute libre (relation (III-6)) et ϕ_s est le facteur de forme ([-]).

$$\text{Re}_{pt} = \frac{u_t \cdot d_p \cdot \rho_g}{\mu_g} \quad (\text{III-6})$$

Où, u_t est la vitesse de transport (m.s^{-1}), d_p est le diamètre des particules (m), ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}) et μ_g est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s).

1.3. Classification de Geldart

En 1973, *Geldart* a établi une classification des poudres, fonction de la différence entre les masses volumiques du solide et du gaz, et du diamètre des particules. Le diagramme de classification de Geldart est présenté sur la Figure III-3.

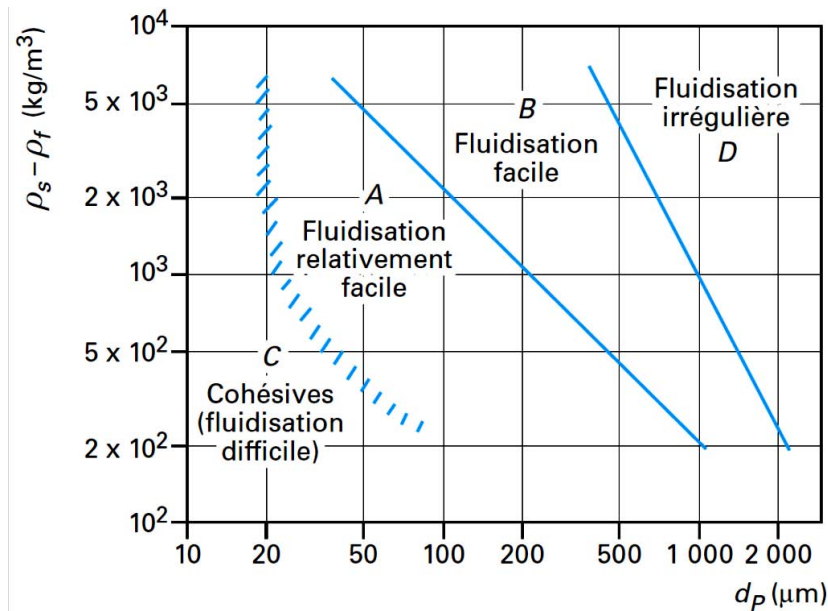


Figure III-3 : Diagramme de classification des poudres pour la fluidisation (Geldart, 1973).

Quatre catégories de poudres sont identifiées :

- Groupe A : il s'agit de poudres fines, $20 < d_p < 100 \mu\text{m}$ et légères, $\rho_{app} < 2000 \text{ kg.m}^{-3}$. Ces particules se fluidisent facilement avec une forte expansion du lit.
- Groupe B : Ce sont des particules de taille moyenne, $80 < d_p < 800 \mu\text{m}$, avec $1500 < \rho_{app} < 4000 \text{ kg.m}^{-3}$, elles se fluidisent facilement.
- Groupe C : Ce sont des poudres fines, $d_p < 40 \mu\text{m}$, et cohésives. La fluidisation est difficile et sensible à de nombreux paramètres.
- Groupe D : Ce sont des particules de grande taille ($d_p > 800 \mu\text{m}$) et denses, elles sont cependant fluidisables.

Dans cette étude, les particules d'hydroxyde de calcium utilisées font parties de la classe C de la classification de Geldart ($d_p = 5,85 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} = 646,4 \text{ kg.m}^{-3}$). D'après Geldart, 1973, la fluidisation de ce type de poudre est extrêmement difficile à réaliser car des forces inter-particulaires empêchent la fluidisation. Une solution doit donc être trouvée pour mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium. Les phénomènes inter-particulaires mis en jeu et les solutions techniques mises en place pour parvenir à fluidiser les particules solides de classe C sont présentés dans les paragraphes suivants.

2. Poudres cohésives et phénomènes inter-particulaires

Une poudre cohésive est définie comme une poudre qui ne s'écoule pas librement. Pour ce type de poudre, l'ensemble des forces inter-particulaires sont en général du même ordre de grandeur que la force de gravité ou que les forces hydrodynamiques. Ainsi, lors de la fluidisation, si les forces hydrodynamiques du

gaz sont insuffisantes pour vaincre les interactions entre les particules, la fluidisation n'a pas lieu. La poudre acquiert un comportement cohésif quand la force d'interaction entre ses particules devient plus importante que leur poids (*Condotta, 2005*).

2.1. Phénomènes inter-particulaires

D'après *Visser, 1989* plusieurs forces inter-particulaires sont mises en jeu : les forces de Van Der Waals, les forces de capillarité, les forces magnétiques, les forces électrostatiques et le frittage menant à la formation de ponts solides. Ces principales forces inter-particulaires sont présentées ci-dessous.

2.1.1. Forces de Van Der Waals

Les forces de Van der Waals sont les forces prédominantes entre les particules dans une poudre sèche (*Behringer et al., 2005*). La force de Van Der Waals entre deux particules de même diamètre peut être calculée par la corrélation de Hamaker (III-7).

$$F_{vw} = \frac{A}{12a^2} \times \frac{d_p}{2} \quad (\text{III-7})$$

Où, F_{vw} est la force de Van der Waals (N), A est la constante de Hamaker ($10^{-19} - 10^{-20}$ J), d_p est le diamètre des particules (m) et a est la distance entre les particules (m).

Plus la distance inter-particulaire est faible, plus la force de Van der Waals est importante. D'après *Behringer et al., 2005*, il apparaît que les forces inter-particulaires dépendent plus des propriétés surfaciques du solide que des propriétés du lit de particules (d_p). Les auteurs concluent que pour calculer les forces de Van der Waals, il est plus rigoureux d'utiliser la taille des aspérités de la surface (en général 0,1 μm) que le diamètre des particules.

2.1.2. Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques peuvent, elles aussi, contribuer à la cohésion des particules en agglomérats par le phénomène de triboélectricité. La triboélectricité désigne le phénomène électrostatique par lequel on met en contact deux matériaux de nature différente (*Behringer et al., 2005*). Une partie des électrons de la surface de contact d'un des deux matériaux est transférée à l'autre lors des frottements. C'est un phénomène qui est souvent observé dans le transport pneumatique. Si la poudre devient très chargée, il peut y avoir un risque de décharge électrique qui peut amener à une explosion.

2.1.3. Forces de capillarité

Les forces attractives de capillarité sont dues à la formation de ponts liquides entre les particules. Par exemple, ces ponts liquides peuvent être formés lorsque le produit solide est en présence de vapeur dans la phase gazeuse. Pour une température donnée, la formation de pont liquide dépend de la géométrie, de

l'écart entre les particules, de la pression partielle de vapeur dans la phase gaz et des propriétés du système solide/liquide (angle de contact, tension superficielle et la viscosité du liquide) (*Behringer et al., 2005*).

2.1.4. Forces de frittage

Les phénomènes de frittage ou la formation de ponts solides, sont des phénomènes de fusion de particules solides. Une fois que le phénomène de frittage est apparu, il est très dur de casser les ponts formés entre les particules. L'effet de frittage se produit plus rapidement à haute température et généralement la température de frittage est inférieure à la température de fusion du matériau. Le phénomène du frittage est influencé par de nombreux facteurs : caractéristiques propres des poudres (morphologie, dimensions, pureté), conditions du traitement thermique (température, durée, pression) et l'atmosphère de traitement (vide, atmosphères protectrices diverses). L'effet de frittage peut donc être la cause de beaucoup de problèmes lors d'une opération de lit fluidisé à haute température (*Behringer et al., 2005*).

Pour fluidiser des particules cohésives, il est nécessaire de vaincre les forces inter-particulaires existantes, soit en les diminuant, soit en ajoutant une force extérieure. Différentes techniques de fluidisation de poudre de classe C sont présentées dans le paragraphe suivant.

2.2. Solutions pour fluidiser une poudre cohésive

Beaucoup de travaux ont été mis en œuvre pour fluidiser des poudres cohésives et différentes techniques ont été développées. Une revue proposée par *Shabanian et al., 2012* ainsi que la thèse d'*Alavi, 2004* répertorient ces différentes techniques. Les plus utilisées sont énumérées ci-dessous :

- l'utilisation d'agitateur mécanique ;
- les lits fluidisés vibrés ;
- l'ajout de particules facilement fluidisables (Classe A ou B) ;
- l'ajout d'additifs nanométriques.

Ces quatre techniques vont être présentées en détails et comparées dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Lits fluidisés agités

La force mécanique de l'agitateur permet de rompre les forces inter-particulaires du lit de particules. Grâce à la rotation, les pales de l'agitateur vont casser les passages préférentiels et aérer la poudre. En fonction de la poudre qui est étudiée, l'agitation n'aura pas les mêmes effets. *Nezzal, 1996* a observé trois comportements :

- l'agitation mécanique n'a aucune influence sur le comportement des poudres non cohésives en fluidisation ;
- pour les poudres cohésives de classe A, l'agitation modifie la structure mécanique du lit et augmente sa perméabilité. En conséquence, la vitesse minimale de fluidisation est diminuée ;
- pour des poudres de classe C ($d_p > 15 \mu\text{m}$), l'agitation mécanique permet la fluidisation.

Alavi et Caussat, 2005 ont étudié la fluidisation de particules d'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 , ($d_p = 1,2 \mu\text{m}$ et $\rho_b = 5300 \text{ kg.m}^{-3}$) sous agitation mécanique dans une colonne de 5 cm de diamètre et 1 m de hauteur. Les expériences réalisées ont montré que pour une vitesse de rotation de plus de 100 rpm, la poudre était comprimée sur les parois de la colonne. Pour chaque agitateur testé, la meilleure fluidisation a été obtenue à une vitesse de rotation de 30 rpm. Néanmoins elle restait encore très mauvaise.

D'après les frontières établies par *Nezzal, 1996* ($d_p > 15 \mu\text{m}$), la poudre d'hydroxyde de calcium serait hors de la gamme pour laquelle l'agitation mécanique améliorerait la fluidisation.

2.2.2. Lits fluidisés vibrés

Les lits fluidisés vibrés sont très utilisés en industrie laitière pour le séchage de la poudre. La vibration apporte une force supplémentaire qui rompt les forces inter-particulaires d'un lit de particules. Le comportement des particules fines dans un lit fluidisé vibré peut être classé en trois catégories :

- les poudres de $d_p > 20 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} > 1200 \text{ kg.m}^{-3}$, qui sont fluidisables sans vibrations pour lesquelles l'effet de la vibration diminue la vitesse minimale de fluidisation ;
- les poudres de $5 < d_p < 20 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} > 1200 \text{ kg.m}^{-3}$ sont fluidisables avec l'ajout de vibrations ;
- les poudres de $d_p < 5 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} < 1200 \text{ kg.m}^{-3}$ ne sont pas fluidisables malgré l'ajout de vibrations.

Alavi et Caussat, 2005 utilisent un lit fluidisé vibré pour fluidiser des particules d' Y_2O_3 . Les résultats expérimentaux montrent que plus la fréquence de vibration est élevée, plus les forces de vibration sont importantes et donc meilleure est la fluidisation du solide.

D'après les frontières établies, notamment pour les poudres ayant les caractéristiques suivantes : $d_p < 5 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} < 1200 \text{ kg.m}^{-3}$, ici encore la poudre d'hydroxyde de calcium serait hors de la gamme pour laquelle l'utilisation de vibration améliorerait la fluidisation.

2.2.3. Ajout de particules facilement fluidisables (Classe A et B de Geldart)

La fluidisation d'une poudre de classe C peut être mise en œuvre en la mélangeant avec une poudre qui se fluidise bien, typiquement une poudre de classe A ou B. La présence de grosses particules fluidisables permet d'empêcher la formation d'agglomérats à l'échelle locale comme avec un agitateur mécanique

(Alavi, 2004). L'avantage majeur de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de faire de modifications techniques sur les installations (Shabanian et al., 2012). Alavi et Caussat, 2005 ont fluidisé des particules d' Y_2O_3 en les mélangeant à des particules plus grosses. Un mélange contenant 65%w d'alumine a montré un très bon comportement lors de la fluidisation. L'inconvénient de cette solution est que la poudre cohésive est très diluée. Pour un même débit de poudre cohésive à traiter, le procédé perd en compacité ou nécessite plus de temps pour être mis en œuvre en raison de la présence des particules facilement fluidisables.

2.2.4. Ajout d'additifs nanométriques

Les additifs sont des particules de taille nanométrique. En se fixant sur les particules cohésives, les particules nanométriques augmentent la distance interparticulaire et donc diminuent les forces de Van der Waals. Plusieurs études ont été réalisées pour améliorer la coulabilité de poudres ou pour fluidiser des poudres cohésives (Thomas et al., 2005 ; Saleh et al., 2006).

Saleh et al., 2006 ont étudié la fluidisation d'une poudre de verre de classe C ($d_p = 2,65 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} = 3100 \text{ kg.m}^{-3}$) en y ajoutant un additif (Aerosil®). Les résultats obtenus sont très intéressants, puisqu'avec des quantités inférieures à 1%w, la poudre cohésive se fluidise. Cette technique permet de ne pas faire de modifications sur l'installation et de garder une densité de produit à traiter très importante, mais son utilisation implique des risques nanométriques et donc un surcoût des appareils de sécurité à mettre en place.

2.2.5. Comparaison et choix de la technique de fluidisation

Afin de comparer les différentes techniques, cinq critères ont été définis. Il s'agit de :

1. la consommation énergétique du système ;
2. l'efficacité de la technique ;
3. la densité du produit à traiter dans le réacteur ;
4. la sécurité du système ;
5. la complexité de mise en œuvre à échelle laboratoire.

Chapitre III/ Maquette froide : Fluidisation

Le Tableau III-1 présente la confrontation entre les techniques de fluidisation d'une poudre cohésive et les critères de sélection.

Tableau III-1 : Confrontation entre les techniques de fluidisation d'une poudre cohésive et les critères de sélection.

Critères Technos	Consommation énergétique	Efficacité de la technique	Densité du produit à traiter	Sécurité	Complexité de mise en œuvre
Les agitateurs mécaniques	Importante <i>Shabanian et al., 2012</i>	Permet la fluidisation de poudres de classe C ayant des $d_p > 15 \mu\text{m}$	100 %w	NA	Complexe (modification du réacteur)
Les lits vibrés	Importante <i>Shabanian et al., 2012</i>	Les poudres de $5 < d_p < 20 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} > 1200 \text{ kg.m}^{-3}$ sont fluidisables	100 %w	NA	Complexe (modification du réacteur)
L'ajout de particules facilement fluidisables	Consommation supplémentaire du ventilateur	Les poudres de $5 < d_p < 20 \mu\text{m}$ sont fluidisables	< 100 %w	NA	Simple
L'ajout d'additifs nanométriques	NA	Les poudres de $5 < d_p < 20 \mu\text{m}$ sont fluidisables	99 %w	Risque poudre nanométrique	Réacteur simple, mais nécessité d'appareils de sécurité (risque nano)

D'après les caractéristiques de la poudre d'hydroxyde de calcium ($d_p = 5,85 \mu\text{m}$ et $\rho_{app} = 646 \text{ kg.m}^{-3}$), l'utilisation d'agitateurs mécaniques et de lits vibrés sont à leur limite d'efficacité pour la fluidiser. De plus, ces techniques sont complexes à mettre en œuvre, elles ont donc été éliminées. En effet, des problèmes techniques lors de la construction de la boucle de stockage à chaud auraient été difficiles à gérer, notamment : l'étanchéité du bras de l'agitateur ou encore la mise en place de moteurs pour réaliser la vibration du réacteur. L'ajout d'additif nanométrique paraît être une très bonne méthode, mais son utilisation implique d'importantes contraintes de sécurité.

La solution de l'ajout de particules inertes facilement fluidisables est donc retenue car c'est la plus simple à mettre en œuvre. En revanche, son utilisation dans le procédé de stockage d'énergie thermique implique deux inconvénients majeurs. Le premier est la nécessité de séparer le solide inerte et les particules réactives après la réaction. En effet, si les particules ne sont pas séparées, la densité énergétique sera fortement diminuée en raison de la dilution des particules réactives dans les particules inertes. Le second inconvénient est la nécessité de recycler les particules inertes dans le réacteur après la séparation. En effet, la concentration des particules inertes dans le réacteur risque d'être supérieure à 50 %w, donc la part

d'énergie sensible stockée dans ces particules doit être conservée et recyclée pour que la part d'énergie thermique stockée sous forme thermochimique reste majoritaire. Ce point sera abordé au chapitre VI.

L'étude expérimentale utilisant l'ajout de particules facilement fluidisables pour mettre en œuvre la fluidisation des particules d'hydroxyde de calcium fait l'objet du paragraphe suivant.

3. Boucle expérimentale : Maquette froide

Une boucle expérimentale fonctionnant à température ambiante, dite « maquette froide », a été mise en œuvre pour observer et caractériser la fluidisation des particules d'hydroxyde de calcium commerciales. L'objectif de cette étude est de parvenir à la fluidisation de l'hydroxyde de calcium et de déterminer le choix du solide inerte et sa concentration optimale. Les expériences qui ont été menées sont les suivantes :

- mesure granulométrique des poudres ;
- détermination des masses volumiques en vrac ;
- calculs théoriques de la vitesse minimale de fluidisation et de la vitesse de transport ;
- détermination des vitesses minimales de fluidisation expérimentales ;
- étude de la fluidisation des mélanges ($x \text{ \% } w_{\text{inerte}} / (1-x) \text{ \% } w_{\text{Ca(OH)}_2}$).

Dans les paragraphes suivant, l'installation va être présentée, puis les résultats des tests de fluidisation seront décrits et analysés.

3.1. Description détaillée de l'installation

Le schéma de l'installation est présenté sur la Figure III-4.

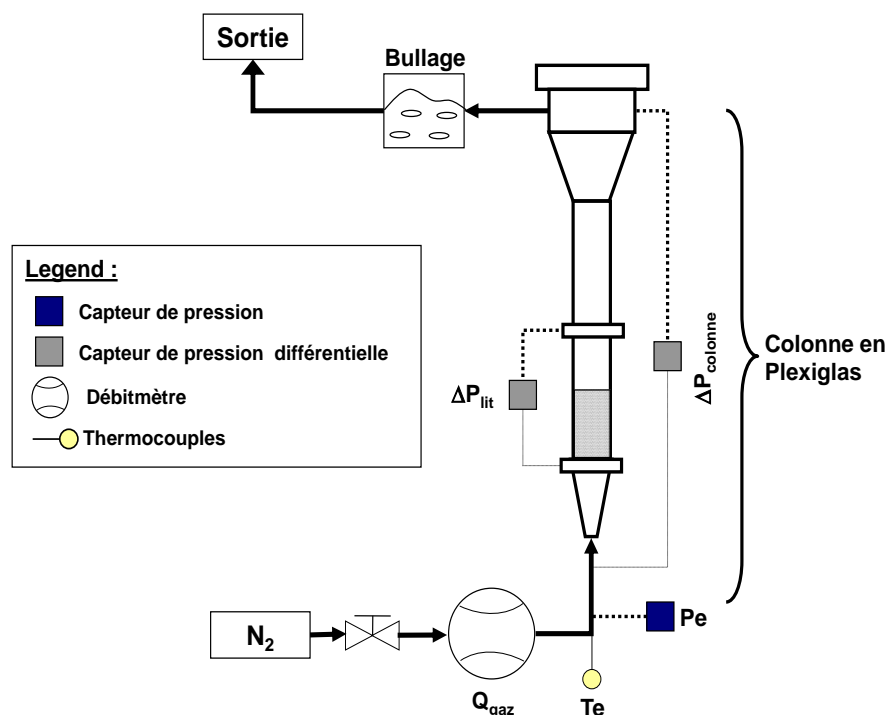


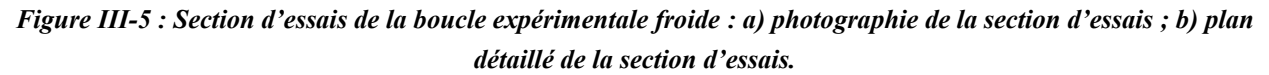
Figure III-4 : Schéma de principe de la maquette froide.

L'azote technique utilisé est sec et purifié et il provient d'une bouteille sous pression à 250 bar. En sortie de bouteille, il est détendu à 2 bar. Le débit d'azote est mesuré à l'aide d'un débitmètre BROOKS 5851E ($Q_{\text{gaz}} : 0 - 5 \pm 0,06 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Une vanne manuelle est placée en amont du débitmètre afin de régler le débit entrant dans la colonne en plexiglas. Un thermocouple de type K, Te ($20 - 50 \pm 0,2^\circ\text{C}$), et un capteur de pression absolue, Pe (Danfoss MBS33, $1 - 2,5 \pm 0,018 \text{ bar}$), sont installés à l'entrée de la section d'essais. Deux capteurs de pressions différentielles, ΔP_{lit} (Sereg, $0 - 500 \text{ mbar} \pm 2 \text{ mbar}$) et $\Delta P_{\text{colonne}}$ (Keller, $0 - 1000 \pm 5 \text{ mbar}$), mesurent respectivement les pertes de charge du lit de particules et de la colonne dans son ensemble. L'azote sortant de la colonne va buller dans un récipient rempli d'eau, puis sort à l'atmosphère. Cette opération permet de retirer les particules d'hydroxyde de calcium emportées par l'azote. Les conditions de fonctionnement de la boucle expérimentale sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Conditions nominales de fonctionnement de la maquette froide.

Température ($^\circ\text{C}$)	Pression (bar)	Débit ($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
ambiante	$1 \rightarrow 1,5$	$0 \rightarrow 5$

La Figure III-5 présente une photographie et le plan détaillé de la section d'essais.



~ 115 ~

La seconde partie est la section droite de la colonne (Figure III-5 (a) (2)), où la fluidisation du solide est réalisée. La colonne est un tube de 70 mm de diamètre intérieur, 5 mm d'épaisseur et 700 mm de hauteur. Elle peut être démontée en deux parties grâce à une bride située à 350 mm du distributeur. Cela permet la manipulation des particules solides. Un distributeur situé en bas de la section droite retient le solide et permet le passage de l'azote. Le système de fixation du distributeur est présenté sur la Figure III-6.

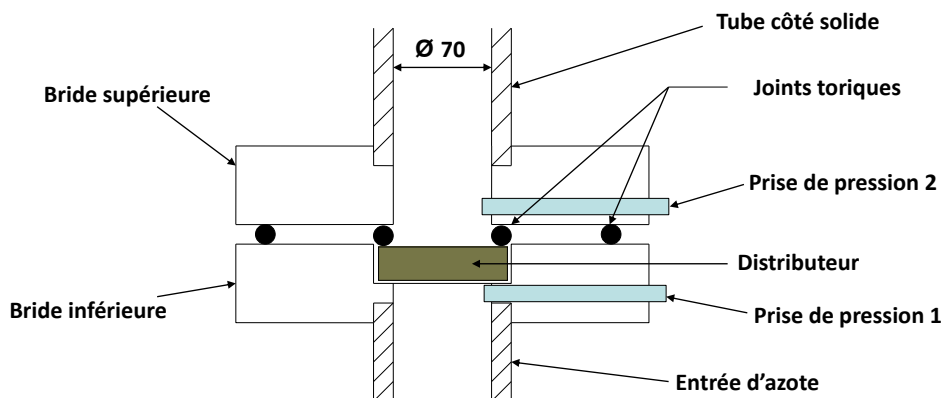


Figure III-6 : Système de fixation du distributeur.

Trois distributeurs ont été utilisés pour réaliser les expériences (Figure III-7).

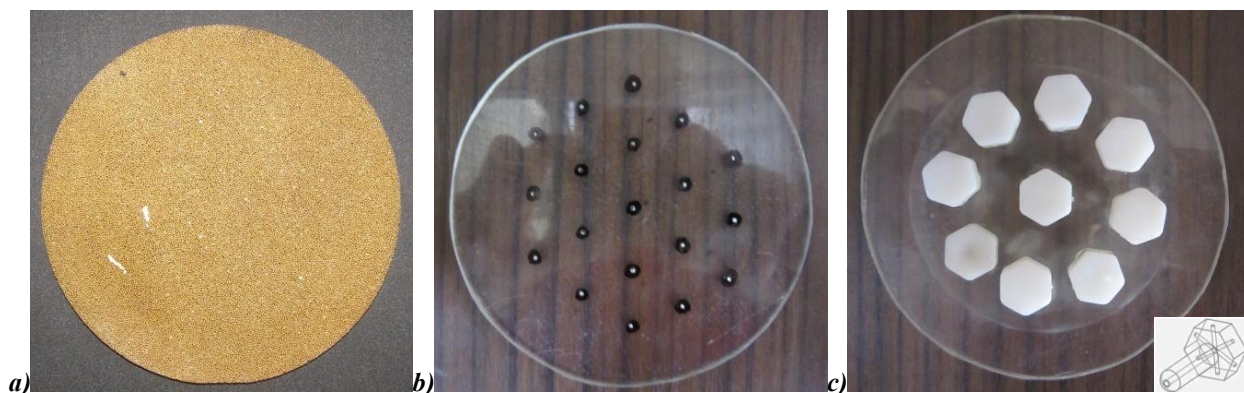


Figure III-7 : Distributeurs utilisés dans la section d'essais : a) plaque poreuse ; b) plaque perforée ; c) distributeur à tuyères.

Le distributeur de la Figure III-7 (a) est un disque poreux ayant un diamètre de coupure de 20 μm (PORAL® en bronze de classe 40). Le distributeur de la Figure III-7 (b) est une plaque perforée de 19 trous de 1 mm de diamètre. Le distributeur de la Figure III-7 (c) est une plaque dans laquelle des vis à tête hexagonale percée sur toutes les faces (trous de 1 mm), ont été fixées. Ces vis font office de tuyère et permettent d'injecter le gaz perpendiculairement au lit de particules.

Les essais de fluidisation mis en œuvre avec les distributeurs (a) et (b) de la Figure III-7 n'ont pas été concluants. Les distributeurs se sont colmatés et des passages préférentiels se sont formés avec la majorité des mélanges de solide étudiés. Aussi, par la suite, seuls les résultats obtenus avec le distributeur à tuyères vont être présentés.

La troisième partie de la section d'essais est la zone de désengagement (Figure III-5 (a) (3)), elle est composée d'un tube divergent qui se termine par une section droite de diamètre 180 mm. Cette zone permet de diminuer la vitesse des gaz et ainsi de limiter l'entraînement des particules.

Comme l'illustre la Figure III-5 (a), quatre prises de pression sont disponibles sur la section d'essais. Les capteurs de pression sont reliés aux prises de pression à l'aide de raccords pneumatiques 6/8 et d'un rilsan. Deux mesures de pertes de charge sont réalisées dans la section d'essais. Le capteur de pression différentielle, $\Delta P_{\text{colonne}}$, mesure les pertes de charge entre l'entrée du distributeur et la zone de désengagement (Figure III-5 (a) – ($P_1 - P_4$)). Le capteur de pression différentielle, ΔP_{lit} , mesure les pertes de charge du lit de particules (Figure III-5 (a) – ($P_2 - P_3$)).

3.2. Protocole expérimental

Pour tous les essais, la hauteur du lit de solide au repos a été fixée à 3 fois le diamètre intérieur de la colonne soit 0,21 m. Les pertes de pression du lit et son comportement ont été étudiés lors de l'augmentation et de la diminution de la vitesse superficielle. Les essais ont été réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique. Pour chaque inerte, la première concentration de mélange étudiée est de 80%w. Si le mélange de solide montre un bon comportement en fluidisation avec cette concentration, alors la concentration de l'inerte est diminuée.

3.3. Exploitation des mesures expérimentales

L'analyse des résultats est réalisée par l'observation et par l'étude des pertes de charge du lit de particules soumis à un courant de gaz ascendant. Afin de pouvoir facilement comparer les différents essais, les pertes de charge obtenues ont été normalisées (relation (II-3)).

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P(u_0)}{\Delta P_{\text{max}}} \quad (\text{III-8})$$

Où, ΔP^* est la perte de charge normalisée ([-]), $\Delta P(u_0)$ est la perte de charge du lit de particules en fonction de la vitesse superficielle u_0 (Pa) et ΔP_{max} est la perte de charge maximale atteinte lors de l'essai (Pa).

La vitesse superficielle du gaz dans la section d'essais est calculée grâce à la relation (III-9).

$$u_0 = \frac{\dot{V}_{N_2}}{S} \quad (\text{III-9})$$

Où, u_0 est la vitesse superficielle du gaz (m.s^{-1}), \dot{V}_{N_2} est le débit volumique d'azote à Te et Pe ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) et S est la section de passage de la colonne (m^2).

3.4. Choix et caractéristiques des particules facilement fluidisables

Pour sélectionner les différentes poudres facilement fluidisables trois paramètres ont été privilégiés : leur inertie chimique avec l'hydroxyde de calcium, leur diamètre et leur densité. Leur inertie chimique est nécessaire pour éviter que des réactions secondaires solide/solide apparaissent, quant au diamètre et à la densité, ces paramètres conditionnent leur aptitude à se fluidiser. Dans cette étude, il était nécessaire que la taille des particules ne soit pas trop importante ($< 300 \mu\text{m}$), afin d'éviter que les vitesses minimales de fluidisation de celles-ci soient trop élevées, ce qui aurait pour effet de causer l'entraînement massif des particules d'hydroxyde de calcium. De même pour leur densité, qui doit permettre d'établir un mélange homogène entre la poudre fluidisable et la poudre cohésive sans entraîner de ségrégation des grosses vers le bas et des fines vers le haut.

En considérant ces trois paramètres, les particules facilement fluidisables choisies pour les mélanges avec l'hydroxyde de calcium sont :

- l'oxyde d'alumine (Al_2O_3), particules poreuses ;
- l'oxyde de silice (SiO_2) ;
- le carbure de silicium (SiC).

Pour chacune d'entre elles, deux diamètres sont disponibles, elles font parties de classe A ou B de la classification de Geldart et donc correspondent au type de particules à utiliser pour le mélange avec la poudre cohésive. Elles sont inertes avec l'hydroxyde de calcium dans les gammes de températures du procédé de stockage ($320 - 550^\circ\text{C}$) et elles sont produites de façon industrielle donc leur coût est faible.

Le Tableau III-3 répertorie les propriétés des poudres utilisées pour mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium : le diamètre moyen des particules, d_p , la classe de Geldart, les masses volumiques du squelette, ρ_s , apparente, ρ_{app} et en vrac, ρ_b , la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf} , et la vitesse de transport, u_t . Le diamètre moyen des particules a été déterminé grâce à un granulomètre **Malvern Mastersizer X**. La densité en vrac non tassée a été mesurée expérimentalement à l'aide d'un bécher de 250 mL et d'une balance de précision. La vitesse minimale de fluidisation et la vitesse de transport ont respectivement été déterminées grâce aux relations (III-3) et (III-4).

Tableau III-3 : Caractéristiques des poudres utilisées.

Produits	d_p (μm)	Classe de Geldart	ρ_s (kg.m^{-3}) (David et Lide, 1992)	ρ_{app} (kg.m^{-3})	ρ_b (non tassée) (kg.m^{-3})	u_{mf} (cm.s^{-1})	u_t (cm.s^{-1})
Ca(OH)_2	5,85	C	2254	646	490	-	-
SiO_2 - A	82,2	A	2196	2196	1472	0,5	34,6
SiO_2 - B	122,1	A	2196	2196	1485	1,2	67,6
Al_2O_3 - A	81,4	A	3970	700 - 1150 (données fournisseur)	815	0,2 - 0,3	11,6 – 18,6
Al_2O_3 - B	171,7	A	3970	700 - 1150 (données fournisseur)	736	0,7 – 1,2	42,9 – 66,0
SiC - A	82,1	A	3160	3160	1528	0,75	48,1
SiC - B	247,6	B	3160	3160	1524	6,7	244,6

4. Résultats expérimentaux

Durant l'étude de fluidisation, trois comportements du lit de particules ont été observés : le renardage, la formation de fissures et la fluidisation bouillonnante. Ces trois comportements sont illustrés sur la Figure III-8.



Figure III-8 : Comportements du lit de solide observés : a) renardage ; b) fissure ; c) fluidisation bouillonnante.

L'observation du lit de particules est importante pour confirmer la fluidisation du mélange solide. Le mélange qui sera utilisé dans la suite des travaux doit permettre une fluidisation bouillonnante.

4.1. Fluidisation des produits purs

La Figure III-9 présente les variations des pertes de charge adimensionnelles en fonction de la vitesse superficielle pour toutes les poudres disponibles.

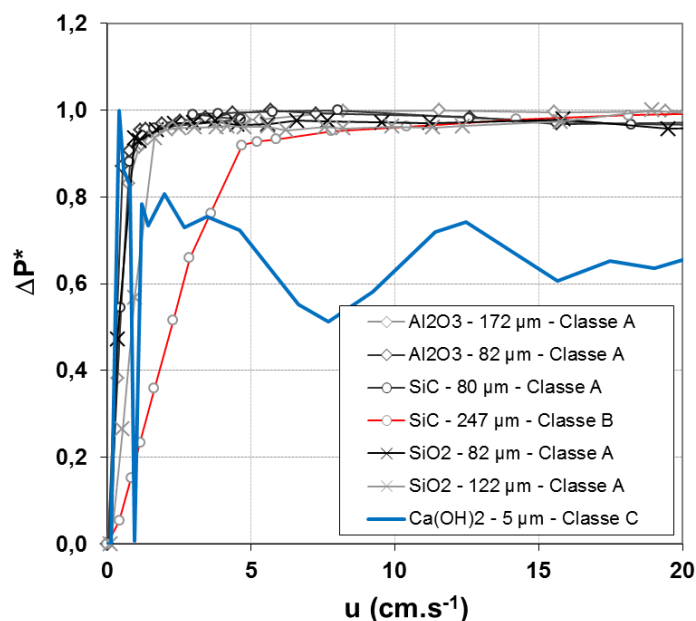


Figure III-9 : Variation de ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle pour les différents solides purs utilisés.

Les poudres appartenant à la classe A ou B de la classification de Geldart ont un comportement typiquement attendu en fluidisation. Lorsque la vitesse du gaz augmente, les pertes de charge augmentent et une expansion du lit de particules est observée. Les pertes de charge atteignent ensuite leurs valeurs maximales, le solide commence à se fluidiser puis, un régime de bullage apparaît. Les phénomènes inverses se produisent lorsque la vitesse superficielle diminue.

Lorsque la fluidisation de l'hydroxyde de calcium a été mise en œuvre plusieurs phénomènes ont pu être observés. Dès que la vitesse de fluidisation augmente le lit de particules monte le long de la colonne comme un piston, le bouchon se casse puis les particules retombent sur le distributeur. Des passages préférentiels se forment et la fluidisation du produit n'est jamais atteinte même si les vitesses superficielles sont importantes. Les vitesses minimales de fluidisation obtenues expérimentalement pour les différents solides purs sont répertoriées et comparées avec les vitesses théoriques dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Comparaison des vitesses minimales de fluidisation expérimentales et théoriques des produits purs.

Produits	u_{mf} expérimentale (cm.s ⁻¹) +/- 0,3 cm.s ⁻¹	u_{mf} théorique (cm.s ⁻¹)	Ecart relatif (%)
SiO ₂ - A	0,9	0,5	44
SiO ₂ - B	1,6	1,2	25
Al ₂ O ₃ - A	0,6	0,2 - 0,3	50 - 67
Al ₂ O ₃ - B	1,2	0,7 - 1,2	22 - 0
SiC - A	0,9	0,75	17
SiC - B	5,6	6,7	19

Chapitre III/ Maquette froide : Fluidisation

D'après le Tableau III-4, on remarque que l'écart relatif entre les vitesses minimales de fluidisation expérimentales et théoriques est important (17 - 67%). Ces écarts proviennent sûrement des incertitudes de mesures ($\pm 0,3 \text{ cm.s}^{-1}$) qui peuvent représenter une variation de $\pm 50\%$.

4.2. Fluidisation des mélanges

Pour fluidiser l'hydroxyde de calcium plusieurs mélanges ont été réalisés et testés dans la section d'essais. Le Tableau III-5 répertorie la fraction massique d'inerte et d'hydroxyde de calcium dans le mélange, les pertes de charge maximales atteintes dans la colonne, le comportement observé lors des expérimentations et la vitesse minimale de fluidisation du mélange obtenue expérimentalement.

Tableau III-5 : Résultats des essais de fluidisation des mélanges de solide étudiés.

N°	Mélange de solide		ΔP_{\max} (Pa) +/- 200 Pa	Comportement observé	u_{mf} (cm.s^{-1})
	%w _{agent_inerte}	%w _{Ca(OH)₂}			
1	70%w SiO ₂ – A	30%w Ca(OH) ₂	1190	Renardage	/
2	80%w SiO ₂ – A	20%w Ca(OH) ₂	1610	Renardage	/
3	60%w SiO ₂ – B	40%w Ca(OH) ₂	1460	Renardage	/
4	70%w SiO ₂ – B	30%w Ca(OH) ₂	1330	Renardage	/
5	80%w SiO ₂ – B	20%w Ca(OH) ₂	1630	Piston puis fluidisation bouillonnante	20
6	60%w Al ₂ O ₃ - A	40%w Ca(OH) ₂	1170	Renardage	/
7	70%w Al ₂ O ₃ - A	30%w Ca(OH) ₂	1290	Renardage	/
8	80%w Al ₂ O ₃ - A	20%w Ca(OH) ₂	1390	Piston puis fluidisation bouillonnante	10
9	50%w Al ₂ O ₃ - B	50%w Ca(OH) ₂	800	Renardage	/
10	60%w Al ₂ O ₃ - B	40%w Ca(OH) ₂	970	Renardage	/
11	65%w Al ₂ O ₃ - B	35%w Ca(OH) ₂	1150	Piston puis fluidisation bouillonnante	11
12	70%w Al ₂ O ₃ - B	30%w Ca(OH) ₂	1130	Piston puis fluidisation bouillonnante	10
13	80%w Al ₂ O ₃ – B	20%w Ca(OH) ₂	1290	Piston puis fluidisation bouillonnante	11
14	80%w SiC – A	20%w Ca(OH) ₂	1340	Fissure et renardage	/
15	80%w SiC – B	20%w Ca(OH) ₂	1390	Piston puis fluidisation bouillonnante	15

L'annexe N°1 du chapitre III présente les résultats des variations des ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle pour tous les mélanges étudiés.

4.2.1. Renardage

La Figure III-10 présente les résultats obtenus pour les mélanges N°6 et 14.

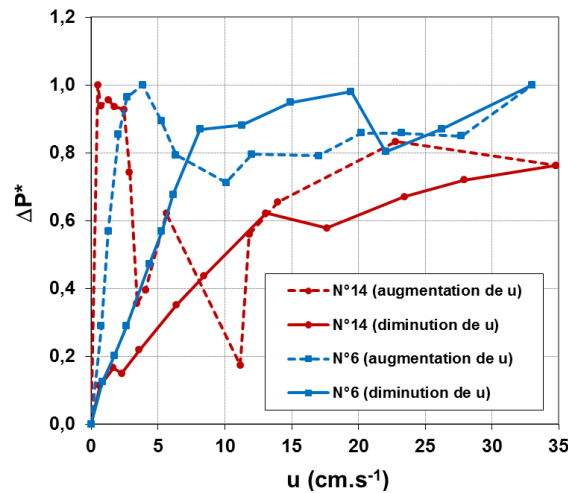


Figure III-10 : Variation de ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle pour les mélanges de solides : N°6 : 60%wAl₂O₃-A/ 40%wCa(OH)₂ et N°14 : 80%wSiC-A/ 20%wCa(OH)₂.

Lorsque la vitesse superficielle augmente dans la colonne, un bouchon se forme. Celui-ci monte le long de la colonne et éclate. Lorsque le solide retombe sur le distributeur des passages préférentiels apparaissent et restent présents durant tout l'essai. Il y a un effet de renardage. Aucun plateau de pertes de charge n'est atteint et la fluidisation bouillonnante du mélange n'est pas observée. Ce comportement a été observé pour les mélanges N° 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10 et 14.

4.2.2. Fluidisation bouillonnante

La Figure III-11 présente les variations de ΔP^* obtenues pour les mélanges de solides N°11 et 12.

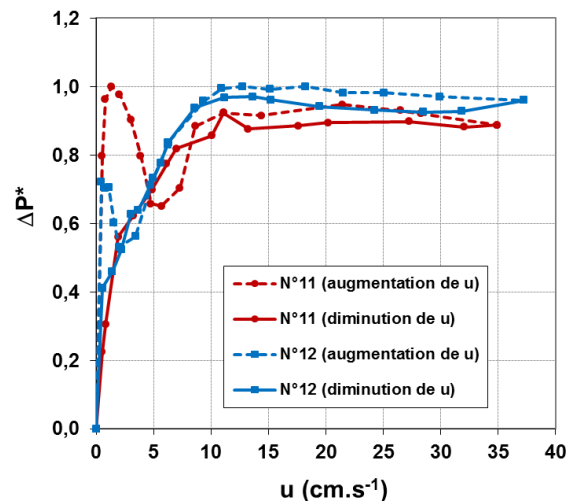


Figure III-11 : Variation de ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle pour les mélanges de solides : N°11 : 65%wAl₂O₃-B/35%wCa(OH)₂ et N°12 : 70%wAl₂O₃-B/30%wCa(OH)₂.

Chapitre III/ Maquette froide : Fluidisation

Lorsque la vitesse augmente, un bouchon de solide se forme et éclate rapidement. Comme le montre la Figure III-11, les pertes de charge augmentent à leurs valeurs maximales à des faibles vitesses à cause du bouchon de solide, puis diminuent dès que celui-ci a éclaté. Lorsque le solide retombe sur le distributeur, le lit de particules devient uniforme et expansé. En augmentant la vitesse superficielle, l'expansion du lit continue puis le mélange de solide se fluidise. Un plateau de pertes de charge est alors atteint. Lors de la diminution de la vitesse, les pertes de charge restent constantes jusqu'à la vitesse minimale de fluidisation. En dessous de cette vitesse, les pertes de charge diminuent et la hauteur du lit de solide diminue jusqu'à sa hauteur initiale de 0,21 m. Ce comportement a été observé pour les mélanges N° 5, 8, 11, 12, 13 et 15.

Pour ces expérimentations, la fluidisation bouillonnante du mélange a été observée. Les meilleurs comportements sont obtenus pour les mélanges utilisant l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ (fluidisation bouillonnante et concentration en inerte minimale). Avec cet inerte, la fluidisation est effective lorsque sa concentration massique est supérieure à 65%w. La différence majeure entre ces particules et les autres, est la valeur de la masse volumique apparente. En effet, elle est d'environ 1000 kg.m^{-3} pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ alors qu'elles sont comprises entre 2200 et 3200 kg.m^{-3} pour les autres poudres utilisées. Si l'on compare maintenant, les deux poudres d'alumine, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$, qui ont des masses volumiques apparentes du même ordre de grandeur, c'est les particules qui ont le diamètre le plus important ($171,7 \mu\text{m}$) qui, dans ces travaux, ont montré le meilleur comportement. Afin d'assurer que la fluidisation se fasse sans problème dans la boucle expérimentale à haute température (chapitre IV), le mélange contenant 70 %w d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ est sélectionné.

La Figure III-12 présente la comparaison des vitesses minimales de fluidisation entre l' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ pure et le mélange 70 %w $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ /30 %w Ca(OH)_2 .

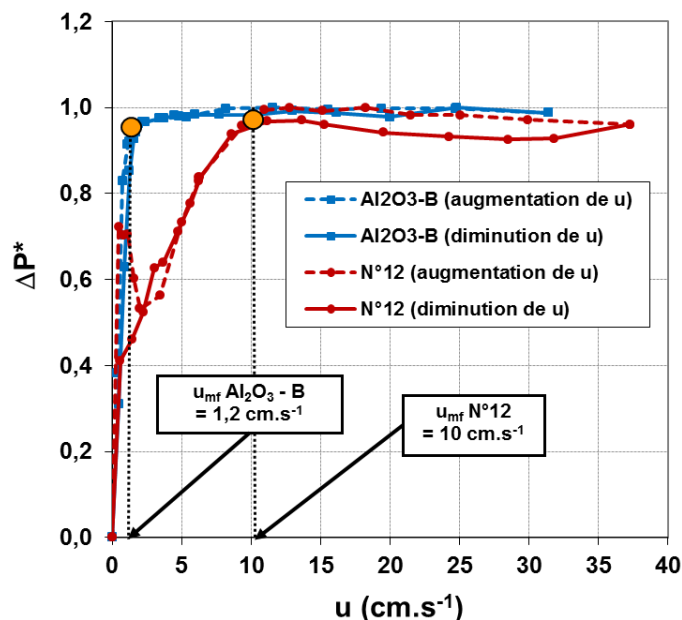


Figure III-12 : Comparaison de la vitesse minimale de fluidisation de l'alumine pure $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ et du mélange N° 12 : 70%w $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ /30%w Ca(OH)_2 .

L'ajout de l' Al_2O_3 -B permet de fluidiser l'hydroxyde de calcium, mais les forces inter-particulaires restent importantes puisque la vitesse minimale de fluidisation est 8,3 fois plus élevée pour le mélange N°12 (10 cm.s^{-1}) que pour l'alumine pure ($1,2 \text{ cm.s}^{-1}$). Le choix de cette solution technique est discuté ci-dessous.

4.3. Discussions

L'ajout de particules d'alumine facilement fluidisables a permis de mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium et d'atteindre une fluidisation bouillonnante, mais deux inconvénients apparaissent.

Tout d'abord, la quantité d'inerte utilisée est très importante, puisque 70%w d'alumine doit être introduite dans le réacteur pour permettre la fluidisation de 30%w d'hydroxyde de calcium. Il est donc nécessaire de séparer le solide réactif et l'inerte après la réaction pour garder des densités énergétiques élevées. En effet, la densité énergétique attendue est de $191 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Ca(OH)}_2\text{-vrac}}$. Si les produits ne sont pas séparés, elle diminue à $75 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{mélange de solide}}$, soit une densité énergétique équivalente à celle des systèmes de stockage par chaleur latente.

D'autre part, la part de chaleur sensible stockée dans l'inerte est significative comparée à la part de celle stockée par voie thermochimique. En effet, pour que le système de stockage développé reste un système de stockage par voie thermochimique, il est nécessaire de limiter la part d'énergie sensible stockée dans l'inerte. Il faut donc recycler l'inerte dans le réacteur après l'unité de séparation en conservant sa chaleur sensible. L'analyse des bilans énergétiques utilisant ce système seront présentés au chapitre VI.

Un schéma de principe est proposé pour utiliser le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ca(OH)}_2$ dans un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique sur la Figure III-13.

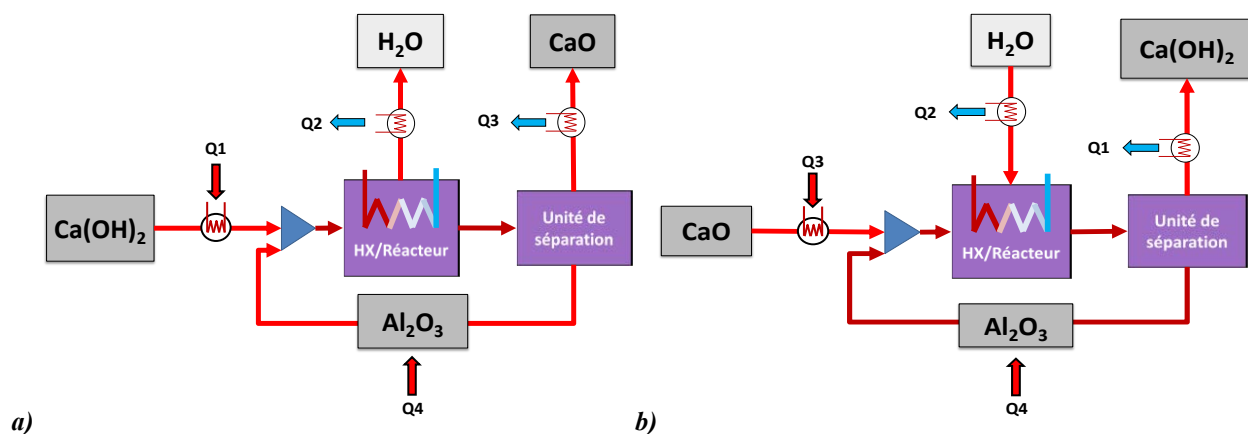


Figure III-13 : Schéma de principe du système de stockage par voie thermochimique utilisant de l'hydroxyde de calcium dans un réacteur/échangeur : a) étape de charge ; b) étape de décharge.

À l'entrée du réacteur, un mélangeur permet de mélanger le réactif stocké et l'alumine recyclée. Le mélange de solides entre dans le réacteur pour mettre en œuvre la réaction endothermique ou exothermique. Les solides et le gaz sont directement séparés dans le réacteur. Le mélange de solide rentre ensuite dans une unité de séparation où les particules réactives et l'alumine sont séparées. L'alumine est ensuite recyclée à l'entrée du réacteur.

5. Synthèse de l'étude de fluidisation de l'hydroxyde de calcium

Quelques généralités concernant la fluidisation solide/gaz ont été présentées. L'étude bibliographique sur les poudres cohésives a permis de comprendre les phénomènes inter-particulaires mis en jeu et de déterminer les solutions techniques permettant leur fluidisation.

La solution la plus simple à mettre en œuvre est l'ajout de particules facilement fluidisables. Plusieurs mélanges ($x \%w_{\text{inerte}}/(1-x) \%w_{\text{Ca(OH)}_2}$) ont été étudiés avec trois matériaux inertes différents : l'oxyde d'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de silicium (SiO_2) et le carbure de silicium (SiC). Pour chacun de ces matériaux, deux diamètres de particules étaient disponibles. Les résultats expérimentaux ont montré que l'hydroxyde de calcium se fluidisait mieux avec la poudre qui a la masse volumique apparente la plus proche de la sienne, ici l'oxyde d'alumine. La composition limite du mélange permettant d'obtenir une fluidisation bouillonnante de l'hydroxyde de calcium est de 65 %w d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ (172 μm)/35 %w Ca(OH)_2 .

Les inconvénients de cette solution ont été soulevés et discutés et deux points sont à souligner :

- la nécessité de séparer l'inerte et le réactif après le réacteur pour conserver des densités énergétiques importantes ($195 \text{ kWh.m}^{-3}_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ vrac}}$) ;
- le recyclage de l'inerte dans le réacteur, afin de ne pas perdre son énergie sensible et d'optimiser la quantité d'inerte à utiliser.

La mise en œuvre de la réaction réversible en lit fluidisé va être présentée dans le chapitre suivant.

Lire
la seconde partie
de la thèse